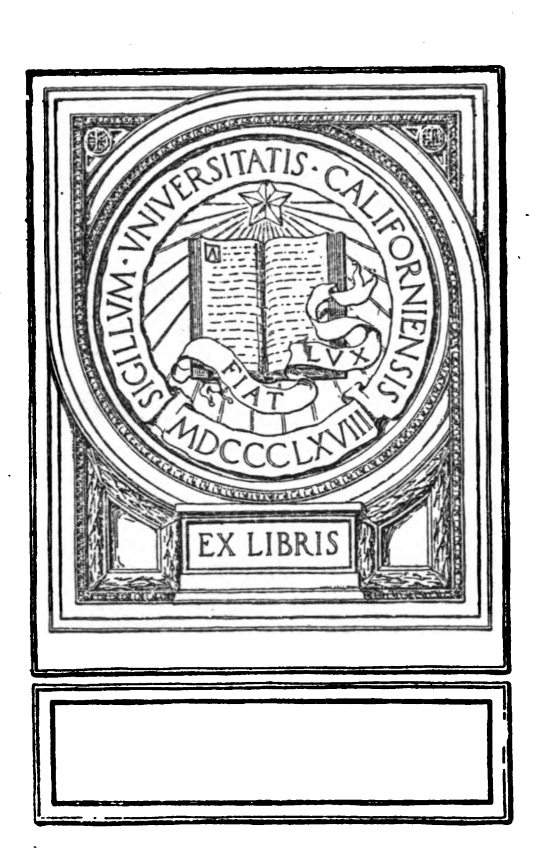


QD
305
A2B8
UC-NRLF
$B 35 095


SIGILLVM · VNIVERSITATIS · CALIFORNIENSIS
LVX
FIAT
MDCCCLXVIII
EX LIBRIS

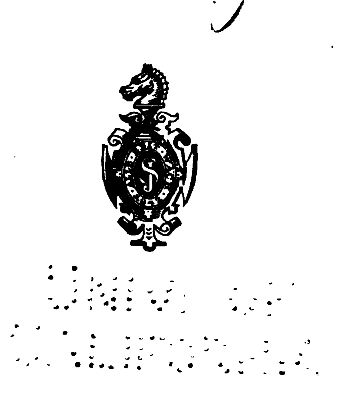


DIE NAPHTHENSÄUREN

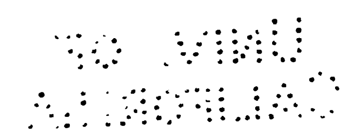
VON

Dr. I. BUDOWSKI

MIT 5 ABBILDUNGEN



BERLIN
VERLAG VON JULIUS SPRINGER
1922



Zur Einführung.

Die Naphthensäuren beschäftigen die Technik der Mineralölverarbeiter seit langen Jahren, und ebenso hat die Wissenschaft mit diesen Fragen seit der Entwicklung der Mineralölindustrie innige Fühlung genommen. Trotz der vielseitigen Bearbeitung ist es bis heute nur sehr spärlich gelungen, auf diesem Gebiet zu einer abgerundeten Klarheit zu kommen. Es ist dies darauf zurückzuführen, weil die einzelnen Bearbeiter in sehr beachtlichem Maßstabe nur vom rein industriellen Gesichtspunkt aus die Fragen zur Bearbeitung nahmen und hierbei dann nur diejenigen Interessen zu verfolgen hatten, die für den jeweiligen Wirtschaftskreis von Bedeutung waren. Die reinen Wissenschaftler haben die Einzelfragen sehr weitgehend aufgenommen. Die Arbeiten derselben sind aber sehr zerstreut und wenig zugänglich veröffentlicht. Obwohl nun in den größeren Sammelwerken, wie im Gurwitsch, Engler-Hoefer, Kißling usw., viel Material zusammengetragen worden ist, so dürfte es doch besonders zu begrüßen sein, daß das gesamte Material vom objektiven Standpunkt einmal in einer Monographie zusammengefaßt weiteren Kreisen zugänglich gemacht wird. Der Verfasser hat sich dieser reichlich umfangreichen Arbeit unterzogen. Ich habe sein Manuskript durchgesehen und hoffe, daß die Art der Anordnung auf dem wichtigen Gebiet die Klarheit schafft, die seit langem erforderlich ist. Auch mir hat die vorliegende Arbeit Freude bereitet und mich auf manche Zusammenhänge wieder hingewiesen.

Zur Sache selbst dürfte es am besten sein, den Verfasser selbst sprechen zu lassen. Die Materie ist groß und wird so, wie sie zusammengetragen ist, zumal wertvolle eigene Beobachtungen von Herrn Dr. Budowski mit begleitend und erläuternd gegeben sind, eine weitere Ausgestaltung ermöglichen.

Berlin 1921.

Dr. Fritz Frank.

Vorwort.

Ein Blick in die Patentliteratur der letzten Jahre zeigt, daß es kaum einen Industriezweig gibt, für den die Naphthensäuren nicht von Bedeutung wären. In der Schmieröl- und Seifenindustrie war der Bedarf dafür von jeher ein großer, in den letzten Jahren ging er jedoch noch sprunghaft in die Höhe. Die moderne Entwicklung der Lack- und Farbenfabrikation ohne genaue Kenntnis der Naphthensäuren ist kaum denkbar. Die pharmazeutische Industrie bringt immer wieder neue Präparate aus Naphthensäuren in den Handel, die ungeahnte Bedeutung erlangen. Die Kautschuk-, Guttapercha-, Färberei-, Gerberei-, Farbstoff- und die chemische Industrie im allgemeinen verwenden naphthensaure Salze.

Um so auffallender ist es, daß über Wesen, Gewinnung und Verarbeitung der Naphthensäuren bis jetzt in den meisten interessierten Kreisen sehr wenig Kenntnis herrschte. Abgesehen von einer kleinen Broschüre in französischer Sprache von Cherchewsky und von zahlreichen mehr oder minder ausführlichen und sich meist widersprechenden Veröffentlichungen, weist bis jetzt die gesamte Fachliteratur kein einziges abgeschlossenes Werk über Naphthensäuren auf. Die die Naphthensäuren herstellenden, liefernden und verwendenden Industrien sind vollkommen auf sich selbst angewiesen und müssen ihre Kenntnisse meist auf empirischem Wege sammeln. Auch das Fertigfabrikat ist jeweilig von verschiedenen Eigenschaften; es bestehen keine handelsüblichen Normen, die man bei der Beurteilung zugrunde legen kann, was den Handel mit Naphthensäuren ungemein erschwert und die industrielle Ausbeutung derselben hemmt.

Es galt für mich eine Lücke auszufüllen, und durch die verschiedenen, meist älteren, widerspruchsvollen Angaben hindurchzufinden. Die meisten Versuche wurden nachkontrolliert und ergänzt; neue hinzugefügt. Manches wird dem Wissenschaftler überflüssig scheinen, was für den Industriellen von besonderer Bedeutung ist und umgekehrt.

An alle, insbesondere aber an die Technik, richte ich die ergebene Bitte, mir neues Material zugänglich machen zu wollen, das bei der zweiten Auflage Verwendung finden soll.

Berlin, November 1921.

Dr. I. Budowski.

Inhaltsverzeichnis.

I. Historisches.

Ausgehend von dem mächtigen Anstoß, den die Anwendung des Erdbohrers seitens des Amerikaners Drake zur Erschließung von Erdölquellen in den fünfziger Jahren des vorigen Jahrhunderts für die Gewinnung des Erdöls gebracht hat, hat sich die moderne Erdölindustrie in der Folge rasch zu einer gewaltigen Blüte entwickelt, zu der vorwiegend die Ausbildung der Destillations- und Raffinationsmethoden des rohen Erdöls beigetragen hat. Namentlich die Raffinationsmethoden haben zu einer vielfachen Verfeinerung und Abstufung der erzeugten Produkte geführt, zugleich liefern sie aber auch ständig steigende Mengen Abfallprodukte, die in die Raffinationssäuren und Abfalllaugen übergehen.

In den Abfallaugen des russischen Erdöls ist schon in den siebziger Jahren die Anwesenheit öliger Säuren erkannt worden und ihre Untersuchung von ihrem Entdecker Eichler und später von Hell und Medinger, die ein Material aus wallachischem Erdöl in Händen hatten, durchgeführt worden. Letztere stellten bereits die richtige Zusammensetzung einzelner aus dem Gemisch isolierter Säuren fest und gelangten zu dem überraschenden Resultat, daß in ihnen Isomere der ungesättigten Ölsäuren vorliegen, die aber vollständig gesättigten Charakter besitzen. Sie nannten diese neue Klasse von Säuren nach ihrem Ursprung Petrolsäuren. Eine eingehende Erforschung erfolgte dann in der ersten Hälfte der achtziger Jahre seitens des russischen Forschers Markownikow und seiner Mitarbeiter, denen wir die wertvollsten Arbeiten über die Natur des russischen Erdöls verdanken.

Sie stellten das regelmäßige Vorkommen solcher Säuren in den russischen Erdölen verschiedenen Ursprungs fest, zeigten, daß sie eine ganze Reihe homologer Verbindungen bilden, die nach ihrem Verhalten als Carboxylsäuren anzusprechen waren, und wegen ihres völlig gesättigten Charakters bei gleichzeitiger Isomerie mit den Olefinsäuren in naher Beziehung zu den von Beilstein und Kurbatow als Hauptbestandteil des russischen Erdöls erkannten, neuartigen Kohlenwasserstoffen stehen mußten, die gleichfalls gesättigte, aber mit den Olefinen isomere Verbindungen sind.

Sie wählten deshalb für die im russischen Erdöl aufgefundenen Säuren die Bezeichnung „Naphthensäuren" in Anlehnung an den Namen „Naphthene", den man den charakteristischen Kohlenwasserstoffen des russischen Erdöls, der Naphtha, erteilt hatte.

In die gleiche Zeit fallen die Arbeiten Aschans, deren Ergebnisse die Forschungen Markownikows bestätigten. Namentlich prüfte er die Frage, ob in den Naphthensäuren, entsprechend der allgemeinen Auffassung, daß die Naphthene Hexahydrobenzolderivate seien, hexahydrierte aromatische Säuren vorliegen. Solche waren durch die klassischen Untersuchungen Baeyers über hydroaromatische Verbindungen bekannt geworden. Aschan fand in Übereinstimmung mit gleichzeitigen Untersuchungen Markownikows, daß die einfachste bekannte Naphthensäure, die Heptanaphthensäure oder Hexanaphthencarbonsäure mit der von ihm synthetisch bereiteten Hexahydrobenzoesäure nicht identisch war. Insbesondere konnte er auch die Anwesenheit der letzteren in den Naphthensäuren des von ihm untersuchten Materials nicht nachweisen. Dieses überraschende Ergebnis gewann besonderes Interesse durch die spätere Feststellung, daß auch das Hexamethylen der Naphtha mit dem wahren Hexahydrobenzol nicht identisch sei.

Auf die Aufklärung dieser Isomeriefälle, die zur Erkenntnis geführt haben, daß es sich hier nicht um Hexamethylen-, sondern um Pentamethylenderivate handele, die auch nach der bekannten Baeyerschen Spannungstheorie über die Bildung von Fünf-, Sechs- und anderen Mehrkohlenstoffringen viel leichter entstehen können als erstere, wird im speziellen Teile näher eingegangen werden. — Spätere, ebenfalls dort eingehender berücksichtigte

Forschungen von verschiedenen Seiten haben dann die Anwesenheit von Naphthensäuren in den verschiedenen Fraktionen des russischen Erdöls, insbesondere auch in hochsiedenden Schmierölen, gezeigt, und es sind auch in den den russischen Erdölen noch recht nahestehenden galizischen und rumänischen, sowie in deutschen Petroleumarten Erdölsäuren gleicher Natur aufgefunden worden, die in ihrem chemischen Verhalten mit den Naphthensäuren des russischen Erdöls als nahe verwandt bzw. identisch angesehen werden müssen. Doch ist bis heute unsere genauere Kenntnis des Aufbaus aller dieser Naphthensäuren bis auf die Hexanaphthencarbonsäure nicht über die Feststellung der elementaren Zusammensetzung und des allgemeinen Charakters als gesättigte Säuren der Zusammensetzung $C_nH_{2n-2}O_2$ hinausgekommen. Insbesondere gilt dies von dem Aufbau der hochmolekularen Naphthensäuren aus den Schmierölen, während bei den sogenannten Polynaphthensäuren noch nicht sicher entschieden werden kann, wieweit es sich um Homologe oder um Polymerisations- oder Kondensationsprodukte der Naphthensäuren handelt, ebenso, ob sie von vornherein im Erdöl enthalten sind oder ihre Entstehung sekundären Vorgängen bei der Raffination verdanken. Nach einem neueren Vorschlag sollen die ursprünglich im Erdöl bereits vorhandenen Säuren als Petrolsäuren, dagegen diejenigen Produkte, die sich erst nach der Raffination in den Abfallaugen finden, als Naphthensäuren bezeichnet werden. Zweckmäßiger ist es, den Namen Naphthensäuren ausschießlich für die Klasse der gesättigten Säuren $C_nH_{2n-2}O_2$ festzuhalten, und falls man den Namen Petrolsäuren als Kollektivnamen für die gesamten im Erdöl ursprünglich vorhandenen Säuren wählt, für die bei der Raffination erst entstehenden bzw. veränderten Säuren sich des Namens Kerosinsäuren zu bedienen.

Obzwar schon die Arbeiten Markownikows und Aschans die technisch wertvollen Eigenschaften der Naphthensäuren ans Tageslicht gefördert haben, namentlich auch die Fähigkeit der naphthensauren Alkalisalze, als Seifen verwendbar zu sein, hat man doch lange Zeit eine ernste Ausnutzung der Abfallaugen unterlassen. Viel trug daran der Umstand Schuld, daß die rohen Naphthensäuren einen sehr widerlichen, nicht zu beseitigenden Geruch besaßen. Trotzdem sind schon ziemlich lange in Südrußland minderwertige Seifen in nennenswertem Umfang hergestellt

worden, bei denen Naphthensäuren in weitgehendem Maße mitverwendet wurden.

In den letzten Jahren vor dem Weltkrieg ist jedoch in der Frage der Verwertung der Naphthensäuren eine deutliche Wandlung eingetreten. Man vermochte die Reinigung der Naphthensäuren wesentlich zu verbessern, und es wurden solche, und auch deren Alkalisalze in befriedigender Beschaffenheit im Handel angeboten. Von verschiedenen Seiten setzte ein eifriges Bemühen ein, für diese Produkte neue Absatz- und Verwertungsmöglichkeiten zu schaffen. Stehen doch für einen jeden Bedarf unbeschränkte Mengen Material zur Verfügung. Ohne solchen fehlt aber der Anreiz für seine Bearbeitung. Durch inzwischen auf allen Gebieten unseres Wirtschaftslebens gewaltig sich steigernden Bedarf an technischen Fettstoffen aller Art sind die Naphthensäuren stark in den Vordergrund des Interesses gerückt worden. Es besteht daher die berechtigte Erwartung, daß wir heute in eine neue Entwicklung der Verwertung dieser bisher viel zu wenig genützten Naturschätze treten, die ihre dauernde, vorteilhafte, wirtschaftliche Ausnutzung in greifbare Nähe rückt.

II. Definition und Zusammensetzung.

Die Naphthensäuren im technischen Sinn sind das aus den Raffinationsabfallaugen der russischen und der ihnen nahestehenden Erdöle durch Ansäuern gewonnene Säuregemisch von je nach dem Ursprung und auch nach der Raffinationsweise des Ausgangsmaterials wechselnder Zusammensetzung, das bei der Laugung den Erdölen oder den verschiedenen technischen Fraktionen desselben entzogen wurde, und das im rohen Zustand noch reichliche Mengen fremder Beimengungen enthält, von denen es durch einen Reinigungsprozeß in der Hauptsache befreit werden kann; das hierbei erhaltene Gemisch stellt die technisch reinen Naphthensäuren dar.

Naphthensäuren im eigentlich chemischen Sinne sind Carbonsäuren der Naphthenkohlenwasserstoffe, die sich von diesen durch Ersatz eines Wasserstoffatoms durch die Carboxylgruppe ableiten. Sie sind als wesentliche Bestandteile der technischen

Naphthensäuren regelmäßig isoliert worden und sind, wie schon früher angegeben, völlig gesättigte Verbindungen, die mit den ungesättigten Ölsäuren isomer sind. Ihre Zusammensetzung entspricht der allgemeinen Formel: $C_nH_{2n-2}O_2$. Auf die Zusammensetzung der technischen Naphthensäuren wird im folgenden bei der Beschreibung der verschiedenen Naphthensäuren eingegangen werden.

III. Vorkommen und Bildung.

Die Naphthensäuren finden sich in der Natur als Begleiter der Naphthene in verschiedenen Erdölen vor, in welchen sie durch verwandte Prozesse entstanden sein dürften, die gleichzeitig auch die Bildung der letzteren veranlaßten. Die bekannte Engler-Höfersche Theorie der Entstehung des Erdöls durch Druckdestillation und Polymerisationsprozesse aus den tierischen Fettresten von höheren, aber auch von niederen Organismen gilt heute als die zutreffendste Erklärung für sie und begründet auch durch abweichende Bildungsvorgänge den tiefgreifenden Unterschied zwischen den vorwiegend aus Paraffinkohlenwasserstoffen bestehenden, benzin- und leuchtölreichen, schmierölarmen, amerikanischen und den im Gegensatz dazu hauptsächlich Naphthene enthaltenden schmierölreichen russischen Erdölen. In den amerikanischen Erdölen, die allgemein sehr arm an Polymethylenverbindungen sind, fehlen auch die Naphthensäuren fast vollständig; sie finden sich dagegen reichlich in dem russischen, dem kaukasischen Erdöl und treten auch in den einen Übergang zu dem amerikanischen bildenden, galizischen und rumänischen, sowie in deutschen Erdölen auf.

Auf Grund der Engler-Höferschen Theorie hat man die Ansicht ausgesprochen, daß die Naphthensäuren mit den in den tierischen Fetten vorhandenen Ölsäuren genetisch zusammenhängen dürften. Br. Bruhn[1]) hält es für einleuchtend, daß eine so lange Kette wie die der Ölsäure mit einer Doppelbindung in der Mitte des Moleküls nicht allzu beständig sei, und daß durch mancherlei geologische Einflüsse — Zeit, Druck, Wärme u. a. — eine Um-

[1]) Chem.-Ztg. 1898, S. 900.

lagerung ohne oxydative Einflüsse einfach durch Sprengung der Doppelbindung unter Ringschluß eintreten könnte. Dabei hat, wie bekannt, der Fünfring die meisten Chancen zu entstehen. Entweder geht das Ölsäuremolekül hierbei ganz auseinander, und die beiden an der ehemaligen Doppelbindung getrennten Kohlenstoffatome schließen jedes einen Ring mit dem fünften Kohlenstoffatom, indem diese je ein Wasserstoffatom an erstere abgeben. Unter schon vorher erfolgter Kohlensäureabspaltung entstehen, so aus der Ölsäure

$$CH_3(CH_2)_7CH = CH(CH_2)_7 \cdot COOH \rightarrow$$

$$CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH - CH_2 - CH_2 - CH_2 - CH_2$$

(Ring zwischen CH und dem letzten CH_2)

Nononaphten

und

$$CH_2 - CH_2 - CH_2 - CH_2 - CH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_3$$

(Ring zwischen dem ersten CH_2 und CH)

Oktonaphten.

Oder Ringbildung findet nur einmal statt, sei es, daß sie nach der einen oder anderen Seite mit dem fünften Kohlenstoffatom veranlaßt wird. Es entstünde ein Fettkörper mit einem Fünfring. Bei der großen Zahl der verschiedenen Ölsäuren ist eine große Anzahl von Homologie-Möglichkeiten gegeben.

Zur Erklärung der Entstehung der Naphthensäuren genügt dann die einfache Annahme, daß zuweilen die Carboxylgruppe der Abspaltung entgeht und, wie sich Bruhn ausdrückt, sozusagen die Ringschließung überlebt. Bei den höheren Naphthensäuren kommt es möglicherweise noch zu einer zweiten Fünfringschließung, indem ein Sauerstoffatom die Bindung mit einem Kohlenstoffatom vermittelt. Es käme dann zur Bildung eines Pentamethylenrings und eines hydrierten Furanrings, so daß eine Verbindung etwa der Formel

```
CH3 · (CH2)x · CH — CH — CH — CH2
               |    |    |    |
              CH2  CH2   O   CH2
                \  /      \  /
                 CH2     CH · OH
```

entstände. Das Carboxyl verlöre dadurch gewisse Eigenschaften,

da es in einen Laktoalkohol überginge. Auch Aschan hat später eine ähnliche Anschauung über die Bildung der Naphthensäuren aus den Resten ungesättigter Säuren angenommen. Auf diese Konstitutionsfragen wird noch weiter unten zurückzukommen sein.

Eine künstliche Bildung von Naphthensäuren ist bisher nicht bekannt[1]). Man hat zwar in verschiedenen Fällen, durch Einwirkung von Luft in der Wärme bei Gegenwart von Alkali, die Entstehung von Säuren im Erdöl oder in verschiedenen Fraktionen desselben beobachtet, besonders in Schmierölen; doch kommen dabei wohl sekundäre Reaktionen ganz anderer Art in Frage als die, die zur Bildung der eigentlichen Naphthencarbonsäuren führten. Die hier beobachteten Erscheinungen, bei denen es sich zum Teil um Veränderungen von schon vorhandenen Naphthensäuren handeln kann, sind fast noch ungeklärt, vielfach herrscht hier sogar eine deutliche Verwirrung der Begriffe. Dies gilt besonders für die Polynaphthencarbonsäuren, sowie für solche Säuren, die unter dem Einfluß der Raffinationssäure entstehen. Auch darüber wird weiter unten noch einiges zu sagen sein.

IV. Charakterisierung und Trennung.

A. Gewinnung der Naphthensäuren.

1. Abscheidung der Naphthensäuren aus den Abfallaugen.

a) Die rohen Naphthensäuren werden durch Ansäuern der bei der Raffination der Erdöldestillate, insbesondere der Leuchtöl- und der Schmierölfraktionen, erhaltenen Abfallaugen gewonnen.

Bei der Raffination des Erdöls werden bekanntlich die verschiedenen Destillate in der Regel zuerst mit einigen Prozenten

[1]) Im Berichte des Kriegsausschusses für pflanzliche und tierische Fette für das Jahr 1917 — S. 225 — werden Versuche erwähnt, auf synthetischem Wege zu naphthensäureähnlichen Produkten zu gelangen, doch ist darüber Näheres später nicht mehr mitgeteilt worden.

konzentrierter Schwefelsäure behandelt (vgl. S. 79) und nach dem Abtrennen des dabei entstandenen Säureteers, der durch die Einwirkung der Säure auf die leicht veränderlichen, zum Teil verharzenden, zum Teil aber auch einer Sulfonierung anheimfallenden ungesättigten Bestandteile der Destillate gebildet wird, mit einer wässerigen Lauge kräftig durchgearbeitet. Es sollen dadurch nicht nur die Reste der Raffinationssäure neutralisiert, sondern auch die in den Rohdestillaten vorhandenen Körper saurer Natur ausgezogen werden. In beiden Fällen bedient man sich entweder mechanischer Vorrichtungen oder der Preßluft zur Erreichung einer recht innigen Durchmischung der großen Ölmengen mit den verhältnismäßig geringen Mengen der zur Raffination angewandten Chemikalien.

Der Raffinationsprozeß mit Schwefelsäure ist nicht ohne Einfluß auf die Zusammensetzung der Rohnaphthensäuren, die bei der nachfolgenden Laugenbehandlung aus dem Ölgemisch ausgezogen werden. Außer den durch Polymerisation der ungesättigten Verbindungen entstehenden harzartigen, als Teer (Säureharz) ausgeschiedenen Verbindungen entstehen aus ihnen auch Sulfosäuren, saure Schwefelsäureester und komplizierte Säuren, die durch Kondensationsvorgänge gebildet werden. Diese Verhältnisse sind auch heute noch nicht genügend geklärt. Sehr häufig schenkt man ihnen auch nicht hinreichende Beachtung, obzwar sie für das Verständnis der Vorgänge und die sachkundige Ausführung der Raffination eine solche zweifellos in hohem Grade verdienen.

Man hat jedoch schon vor längerer Zeit und wiederholt in den letzten Jahren darauf aufmerksam gemacht, daß es zur Gewinnung reinerer Naphthensäuren vorteilhaft sein könnte, die Erdöldestillate zuerst mit Lauge auszuziehen, bevor man sie der Säureraffination unterwirft. (Näheres siehe S. 93.)

Die rohen Naphthensäuren scheiden sich beim Ansäuern der Abfallaugen als dunkles Öl von charakteristischem, widerlichem Geruch auf der Oberfläche der Laugen ab und stellen ein Gemenge dar, in welchem sich neben dem Säuregemisch noch reichlich verschiedene indifferente Erdölbestandteile, hauptsächlich Petroleumkohlenwasserstoffe, befinden, die in der Lösung der naphthensauren Salze in er-

heblichem Betrage löslich sind und beim Ansäuern mit den in Freiheit gesetzten wasserunlöslichen Naphthensäuren abgeschieden werden.

Die Zusammensetzung der so abgeschiedenen rohen Naphthensäuren schwankt daher sehr erheblich, je nach dem Ursprung des verarbeiteten Rohöls, und ist natürlich wesentlich verschieden, je nach dem Destillat, das der Raffination unterworfen wurde. Auch hat die Art, wie die Raffination ausgeführt wurde, einen erheblichen Einfluß auf die Beschaffenheit der gewonnenen Naphthensäuren. Dieser Einfluß macht sich allerdings hauptsächlich infolge verschiedenartiger Nebenreaktionen anderer Erdölbestandteile geltend, die durch die Raffinationsvorgänge ausgelöst werden können.

Die Abscheidung der Naphthensäuren aus den Abfallaugen kann auch direkt in Form der Natronseifen erfolgen. (Näheres siehe S. 83.)

Nach Pyhälä[1]) wirkt die Raffinationssäure nach folgender Gleichung unter Bildung von Sulfosäuren ein:

$$R \cdot COOH + HO \cdot SO_2 \cdot OH = \begin{matrix} R \cdot SO_2 \cdot OH \\ | \\ COOH \end{matrix} + H_2O\,.$$

Behandelt man nun die raffinierten Destillate mit schwacher NaOH, so entstehen Natronsalze der Sulfosäuren: $\begin{matrix} R \cdot SO_2 \cdot ONa; \\ | \\ COOH \end{matrix}$

bei Behandlung der Destillate mit starker NaOH entstehen dagegen wahrscheinlich Natriumsalze der Oxysäuren nach der Gleichung:

$$\begin{matrix} R \cdot SO_2 \cdot OH \\ | \\ COOH \end{matrix} + 3\,NaOH = \begin{matrix} R \cdot OH \\ | \\ COONa \end{matrix} + Na_2SO_3 + 2\,H_2O\,.$$

Dagegen entfernt man durch Vorlaugen die Naphthencarbonsäuren als Seifen nach der Formel:

$$R \cdot COOH + NaOH = R \cdot COONa + H_2O\,.$$

---

[1]) Petroleum 3, 313.

Nach Versuchen von Gurwitsch[1]) trifft es jedoch — wenigstens für die Naphthensäuren der Kerosinfraktionen — nicht zu, daß die aus den mit Schwefelsäure raffinierten Destillaten ausgeschiedenen Naphthensäuren nicht mit den in den Rohdestillaten vorhandenen Säuren identisch, sondern ihre Sulfo- bzw. Oxyderivate seien. Das von ihm erhaltene Säuregemisch, das aus dem Kerosindestillat nach vorangegangener Behandlung mit konzentrierter H_2SO_4 ausgelaugt und durch Auswaschen mit Wasser von den gebildeten Sulfosäuren befreit wurde, erwies sich mit dem aus dem ungesäuerten Rohdestillat direkt erhaltenen in allen Eigenschaften wesentlich übereinstimmend. Die Säurezahlen waren 287 bzw. 291; die spezifischen Gewichte 0,976 bzw. 0,977; die entsprechenden Salze dieser und jener Säure waren nicht voneinander zu unterscheiden. Die Naphthensäuren der höheren Erdölfraktionen scheinen jedoch auch ihm der sulfonierenden Einwirkung der konzentrierten Schwefelsäure leichter zu unterliegen.

Vor dem Kriege sind von den großen Bakuer Naphtharaffinerien Naphthensäuren von großer Reinheit in den Handel gebracht worden[2]). Man hat also in der Großtechnik einen geeigneten Weg zu der schwierigen Beseitigung des sehr lästigen Geruchs jedenfalls schon gefunden. Ob dabei von dem oben besprochenen Mittel Gebrauch gemacht wurde, entzieht sich der Kenntnisnahme.

Wahrscheinlich entsteht ein Teil der Verbindungen, die Träger des widerlichen charakteristischen Geruches sind, den die rohen und auch die meisten technisch gereinigten Naphthensäuren zeigen, erst durch die Einwirkung der Schwefelsäure auf irgendwelche noch unbekannte Erdölbestandteile. Zum Teil kann es sich auch um solche Bestandteile des Erdöls handeln, die schon von vornherein vorhanden sind und bei der Abscheidung der Naphthensäuren sich von ihnen durch Destillation allein nicht

[1]) Wissenschaftliche Grundlagen der Erdölbearbeitung. 1913, S. 57.

[2]) Solche Produkte sind unter dem Namen Acidol, Bakusin für Säureprodukte und unter der Bezeichnung Myloin für Naphthenseifen in den Handel gekommen. — Drei Handelsnaphthensäuren der Firma Gebr. Nobel in Baku gaben keine Reaktion mit Eisen- und Kupfersalzen, waren also seifenfrei, ebenso verhielt sich eine Handelsnaphthensäure der Firma Feigl & Co.

trennen lassen. Mit Ausnahme der Hexa- und Heptanaphthencarbonsäure $C_6H_{12} \cdot CO_2H$ und $C_7H_{13} \cdot CO_2H$ besitzen die Naphthensäuren im engeren chemischen Sinne selbst keinen eigentlich üblen Geruch. (Über Geruchlosmachen der Naphthensäuren siehe weiter unten und S. 86, 88.)

Demgegenüber wird von P. M. Schmitz[1]) mitgeteilt, daß die Angabe, der Geruch nehme mit steigendem Molekulargewicht ab, nur zum Teil richtig ist. Er kommt auf Grund ausführlicher Untersuchungen, die er mit reinen Naphthensäuren sowohl aus leichten und schweren Solarölen, als auch aus Spindel- und Maschinenölen anstellte, zu dem Schluß, daß die Gegenwart von Mineralölen sehr dazu beiträgt, den charakteristischen, üblen Geruch, der diesen Körpern anhaftet, stark zu vermindern. Nach einer späteren Angabe von ihm[2]) konnte sogar weder die Behandlung mit Wasserstoff in Gegenwart von Nickel als Katalysator, noch eine solche mit Sauerstoff (Ozon) zu einigermaßen befriedigenden Ergebnissen in der Geruchlosmachung der Naphthensäuren führen.

b) Die neutralen Beimengungen und ihre Abtrennung. Die den Naphthensäuren beigemischten indifferenten Erdölbestandteile, die bei dem Laugenprozeß von der Lauge bzw. dem gebildeten naphthensauren Alkali gelöst oder auch nur emulgiert worden waren, lassen sich zu einem großen Teil durch Wiederauflösen der Rohsäure in der hinreichenden Menge Natronlauge von 2—4% entfernen. Bei längerem Stehen der Seifenlösung sammeln sie sich an der Oberfläche an und können nach Klärung der beiden Schichten einfach abgehoben werden. Ein Rest ist aber auch jetzt noch in der wässerigen Alkalilösung der Naphthensäure gelöst geblieben und scheidet sich beim erneuten Ansäuern der Lösung wieder zusammen mit den Naphthensäuren ab. —

Bei den Abfallaugen der Schmierölfraktionen macht diese Trennung der indifferenten Bestandteile größere Schwierigkeiten als bei denen der Leuchtöldestillate, da bei ersteren die mit der Naphthenseifenlösung gebildeten Emulsionen sehr beständig sind. Die Natronseifen der aus den Schmierölfraktionen

[1]) Les matières grasses 1912, S. 1875; Seifensieder-Ztg. 1913, S. 610.
[2]) Chem.-Ztg., Repert. 1915, S. 178.

ausgezogenen Naphthensäuren sind ferner in Wasser viel weniger leicht löslich wie die aus den Leuchtölfraktionen gewonnenen. — In der Regel stellen daher die Abfallaugen der Mineralölfabrikation trübe, dünne Emulsionen dar, aus denen sich beim Stehen ein Teil der Seifen flocken- und breiartig abscheidet[1]). Die durch Absetzenlassen oder Aussalzen erhaltenen Seifen schließen fast immer bedeutende Mengen Mineralöl ein.

So ergab z. B. die gut abgestandene und vom abgesetzten Mineralöl befreite wässerige Raffinationslauge eines Texasmaschinenöls, das wegen seines hohen spezifischen Gewichts schwer zu raffinieren ist, durch Aussalzen und Verseifen ein Säureöl von nur 15% verseifbarem (nach Spitz und Hönig bestimmt) und 85% unverändertem Öl[2]).

Es ist jedoch zu beachten, daß die durch Destillation gereinigten Naphthensäuren, (besonders wenn die Destillation mit Wasserdampf — sei es gewöhnlicher oder überhitzter Wasserdampf — geschieht, wodurch die hochsiedenden oder kaum flüchtigen Bestandteile entfernt werden, leicht lösliche Natronseifen liefern, die nur sehr schwer aussalzbar sind[3]).

2. Reinigung der Rohsäuren durch Destillation.

Aus den durch Umlösen mit Lauge und Wiederausfällen mit Säure vorgereinigten Rohnaphthensäuren, die nach dem früher Gesagten aber noch in wechselnden Mengen fremde Bestandteile enthalten können, lassen sich die einzelnen sauren Bestandteile, welche das Säuregemisch bilden, nur mit Schwierigkeit rein isolieren. Beim Erhitzen auf 200—250° erleiden solche Rohsäuren unter Abspaltung von Kohlensäure und Wasser teilweise Zersetzung, unter Bildung von Kohlenwasserstoffen oder auch anderer indifferenter Verbindungen[4]).

Es handelt sich dabei aber hauptsächlich um sekundäre Vorgänge, von denen weiter unten noch gesprochen wird; denn

---

1) Wischin, Die Naphthene (1901), S. 28.
2) Pyhälä, Chem. Rev. d. Fett- u. Harzindustrie **21**, 128 (1914).
3) Vgl. J. Davidsohn, Seifensieder-Ztg. **36**, 1552 u. S. 45.
4) Aschan, Alicyclische Verbindungen (1905), S. 508.

wurden die Naphthensäuren erst einmal durch Esterifizierung und Verseifung der destillierten Ester gereinigt, so destillieren sie fast ohne Zersetzung, auch wenn ihr Siedepunkt 300° übersteigt.

Bei der Destillation der Naphthensäuren, wie sie heute im Handel gewöhnlich vorkommen, erhält man meist einen erheblichen, nicht mehr destillierbaren oder nur schwer flüchtigen Rückstand, der zu einem weicheren oder härteren Pech erstarrt. Natürlich verhalten sich in dieser Beziehung verschiedene Rohnaphthensäuren verschiedenartig. — So siedete z. B. das Gemisch der rohen Naphthensäuren, das aus den schweren Fraktionen eines Kerosin- und Solaröls abgeschieden worden war, unzersetzt über, wobei der Siedepunkt bis 360° stieg[1]). Es spielt bei der Destillation der Rohnaphthensäuren ihr Ursprung und ihre Gewinnungsweise ohne Zweifel eine wesentliche Rolle. Man muß hauptsächlich auf den Unterschied achten, ob es sich um Naphthensäuren aus Leuchtöl- oder Schmieröldestillaten handelt. Darüber fehlt leider bei den Handelswaren in der Regel jede nähere Angabe. Meist werden auch beide Arten nicht getrennt gehalten worden sein. Für eine rationelle Verarbeitung und Ausnutzung der Naphthensäuren, die heute immer mehr in den Vordergrund des Interesses gerückt werden, ist diese Unterscheidung wegen der erheblichen Abweichungen in den Eigenschaften der verschiedenen Säuregemische, die schon im vorhergehenden berührt wurde, von wesentlicher Bedeutung.

Zur Rektifikation von Benzin, Petroleum, Naphtha und ähnlichen Stoffen dienende Apparate bestehen in der Hauptsache aus der Blase (liegende oder stehende Anordnung), der über der Blase befindlichen Glockenkolonne, dem Dephlegmator oder Kondensator, dem Kühler und der Auslaufvorrichtung (Abb. 1 u. 2).

Die zur Verarbeitung kommenden Rohstoffe gelangen in die Destillierblase und werden hier zunächst durch indirekte Beheizung mittels in den Blasen befindlicher Dampfschlangen erwärmt und zum Sieden gebracht. Die aufsteigenden Dämpfe

[1]) A. P. Lidow, Chem. Zentralblatt 1905, II, 1610.

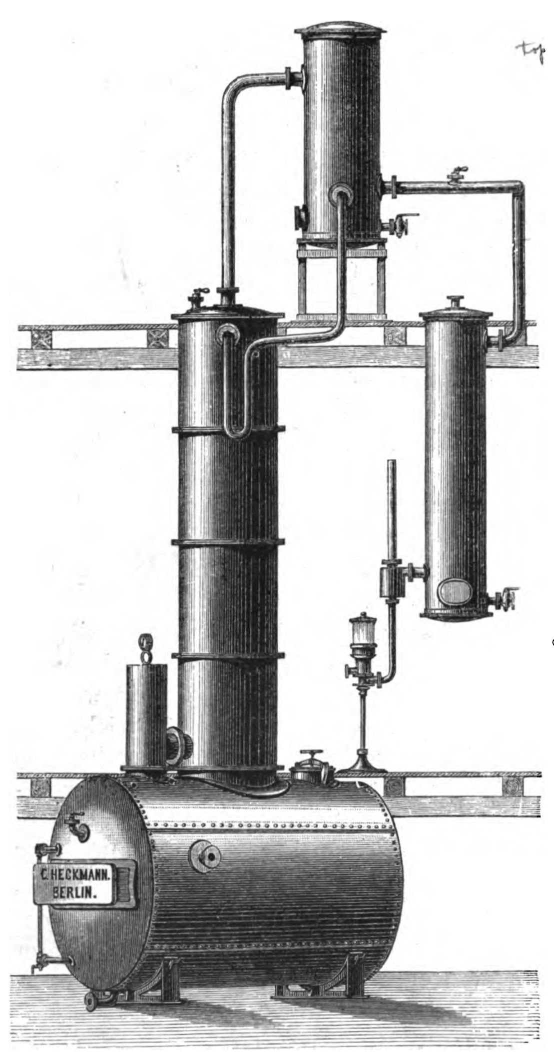


Abb. 1. Rektifikationsapparat, liegende Anordnung.
(Bauart: Friedrich Heckmann, Berlin.)

erfahren in der über den Blasen angeordneten Rektifikationskolonne eine oftmals wiederholte Aufkochung und dadurch bedingte Verstärkung und Reinigung, so daß zuletzt im Oberteil der Kolonne das abzutreibende Gemisch in größter Reinheit vorhanden ist, während die in der Blase übrigbleibende Flüssigkeit fast keinen Bestandteil von diesem Rektifikationsprodukt enthält. Besonders die in diesen Rektifikationskolonnen vorgesehene Glockenanordnung gewährleistet eine vollkommene Trennung der Flüssigkeitsgemische bei gleichzeitig geringstem Dampfverbrauch. Die aus der Kolonne aufsteigenden Dämpfe werden im Kondensator (Dephlegmator) niedergeschlagen, der überwiegende Teil des Kondensates gelangt als Rücklaufflüssigkeit wieder in die Kolonne

und das verbleibende Kondensat wird zur Tiefkühlung dem Kühler zugeführt. Nach Verlassen des Kühlers kann das Rektifikationsprodukt in der vorgesehenen Auslaufvorrichtung leicht sowohl auf Grädigkeit wie auf Temperatur gemessen werden. Sowohl im Kühler als auch im Dephlegmator werden die Kühl- und Kondensationswirkungen durch Kühlwasser hervorgerufen, worüber die angeordneten Rohrleitungen, wie in Abb. 1 u. 2 ersichtlich, leicht Aufschluß geben.

Abb. 2. Rektifikationsapparat, stehende Anordnung. (Bauart: Friedrich Heckmann, Berlin.)

In dem Destillationsrückstand der Rohnaphthensäuren findet sich häufig Alkali, das von gelösten Naphthenseifen herrührt[1]). Auch mit der Gegenwart von sulfonierten Verbindungen ist zu rechnen (siehe weiter unten), die zur Abspaltung von freier

[1]) Vgl. S. 67, 74.



Schwefelsäure beim Erhitzen führen können; beides kann die Ursache von Zersetzungen der beschriebenen Art werden, die bei der Destillation der Rohnaphthensäuren, zumal unter gewöhnlichem Druck, auftreten. Zu einer weiteren Verunreinigung der Naphthensäuren führt noch der Umstand, daß beim Durchleiten der Luft durch erhitztes Erdöl bei Gegenwart von Alkali, also unter Bedingungen, wie sie beim Laugen der raffinierten Erdöle zum Teil gegeben sind, eine Säurebildung aus gewissen Bestandteilen erfolgt. Auf diese Säurebildung ist schon von verschiedener Seite hingewiesen worden. Es ist aber fraglich, ob ihr eine beachtenswerte Bedeutung bei der normalen Gewinnungsweise der Naphthensäuren zukommt. Die Verhältnisse liegen hier wohl anders als bei Versuchen, welche direkt auf die möglichst reichliche Bildung solcher Säuren gerichtet waren. Derartige Untersuchungen sind von Charitschkow ausgeführt und die entstehenden hochmolekularen sauren Verbindungen näher untersucht worden. Er hat sie als Polynaphthensäuren beschrieben. Von ihnen ist noch weiter unten die Rede. Wahrscheinlich enthält das Erdöl von vornherein auch derartige hochmolekulare Verbindungen.

3. Isolierung der einzelnen Naphthensäuren.

a) Isolierung durch die Estermethode. Einen gangbaren und den gewöhnlich eingeschlagenen Weg zur Abscheidung der reinen Naphthensäuren aus dem Rohgemisch bildet ihre Veresterung mit Alkohol, besser mit Methylalkohol, und sorgfältige Fraktionierung der gebildeten Ester. Allerdings ist dazu ein sehr häufiges Wiederholen des Fraktionierens erforderlich, bevor man zu genügend einheitlichen Fraktionen gelangt. — Aus den Estern lassen sich dann die Säuren unschwer durch Verseifung mit alkoholischer Lauge wieder zurückgewinnen und in gereinigter Form abscheiden. Gewisse Verunreinigungen haften ihnen aber auch dann noch an, namentlich sind die letzten Reste von indifferenten Ölen schwer zu entfernen. (Vgl. S. 21: Unverseifbare Anteile der niedrigen Esterfraktionen.)

Schon Eichler[1]), der zum ersten Male ölige Substanzen saurer Natur in einem Erdöl in der Naphtha von Surachan im Kau-

[1]) Eichler, Bull. Soc. Nat. Moscou 46, 274; nach Aschan, Alicyclische Verbindungen (1905), S. 101.

kasus entdeckte, hat die Darstellung der Äthylester zusammen mit der Darstellung von Magnesiumsalzen zu ihrer Trennung benutzt und kam dabei zu nicht weniger als 12 verschiedenen Säuren. Die von ihm aufgestellte Formulierung $C_nH_{2n}O_2$ für diese hat sich aber als falsch erwiesen. — Hell und Medinger[1]) erhielten aus rumänischem Erdöl, ebenfalls durch Fraktionierung der Äthylester, einen einheitlichen Äthylester vom Siedepunkt 236—240°, welcher der Zusammensetzung $C_{11}H_{19}O_2 \cdot C_2H_5$ entsprach; durch Verseifung wurde aus ihm eine zwischen 258—261° siedende Säure gewonnen, für welche die Zusammensetzung $C_{11}H_{20}O_2$ festgestellt werden konnte.

Die Säure erwies sich nach ihrem Verhalten gegen Brom als gesättigt, trotzdem sie 2 Atome Wasserstoff weniger als die entsprechende Fettsäure enthielt. Da bei der Oxydation mit Chromsäure oder verdünnter Salpetersäure Essigsäure entstand, neben einer öligen Säure der wahrscheinlichen Zusammensetzung $C_9H_{16}O_2$ [2]) glaubten die Autoren, der aufgefundenen, von ihnen Petrolsäure genannten Verbindung die Formel

$$\begin{array}{l} C_8H_{15} \\ | \\ CO \\ | \\ CH \cdot OH \\ | \\ CH_3 \end{array} \qquad \text{oder} \qquad \begin{array}{l} C_8H_{15} \\ | \\ CH \\ | \quad \rangle O \\ C(OH) \\ | \\ CH_3 \end{array}$$

erteilen zu sollen. Diese Schlußfolgerungen sind aber durch spätere Untersuchungen hinfällig geworden.

Vor allem waren es die klassischen Untersuchungen von Markownikow und Oglobin[3]) über die gesättigten Kohlenwasserstoffe der russischen Naphtha und die neben ihnen darin vorkommenden gesättigten Säuren, die, wie schon im historischen Teil erwähnt, die wesentlichen Grundlagen für unsere heutige Kenntnis auch der letzteren geschaffen haben. Von Markownikow und Oglobin rührt auch die Bezeichnung dieser Säuren mit dem Namen Naphthensäuren her. Durch ihre Arbeiten

[1]) Hell u. Medinger, Ber. d. Dtsch. Chem. Ges. **7**, 1216 (1874); **10**, 455 (1877).

[2]) Vgl. dazu die Oxydationsversuche Aschans S. 36 ff.

[3]) Markownikow u. Oglobin, Journ. russ. phys.-chem. Ges. **15**, 345 (1883); Ber. d. Dtsch. Chem. Ges. **16**, 1878 (1883).

und diejenigen von Aschan[1]) und einigen anderen Forschern ist eine ganze Reihe von Naphthensäuren der allgemeinen Formel $C_nH_{2n-2}O_2$, beginnend mit der Heptanaphthensäure $C_7H_{12}O_2$, bekannt geworden, die sich in den aus den Erdöldestillaten verschiedener Provenienz gewonnenen Naphthensäuregemischen vorfinden. Es diente dabei in der Regel die Methode der Veresterung mit Methylalkohol und der Fraktionierung der gewonnenen Methylester zu ihrer Isolierung.

b) Beispiel der Isolierung einer einheitlichen Säure. Die Gewinnung der Rohnaphthensäuren und ihre Verarbeitung sei am folgenden Beispiel beschrieben[2]). Eine Partie der bei der Reinigung der Naphtha mit Ätznatron entstehenden dickflüssigen Residuen, die sich in den Fabriken zu Baku in enormen Quantitäten anhäuften, war mit Wasser versetzt und dann durch 48 Stunden auf 90—100° erhitzt worden, bis sich die mechanisch beigemengten Kohlenwasserstoffe abgeschieden hatten und eine klare Seifenlösung entstanden war. Aus dieser wurden nach Trennung der beiden Schichten die Säuren mit verdünnter Schwefelsäure abgeschieden, abgehoben und durch längeres Erwärmen bei 100° geklärt. Die nach dieser Vorbereitung zur Weiterverarbeitung gelangende Rohsäure enthielt in geringer Menge Natronsalze, außerdem Wasser und nicht unbeträchtliche Mengen Kohlenwasserstoffe. Sie stellte eine lichtgelbe, nach Petroleum und Fettsäure riechende Flüssigkeit von spez. Gew. 0,9891 bei 18° dar und verbrauchte 14,8 g Natronhydrat zur Sättigung von 100 g der rohen Säure. Eine Mischung von 25 Volumen derselben mit 20 Volumteilen Natronlauge von 24° Bé (150 g Natronhydrat und 650 ccm Wasser) gaben eine weiche, gut schäumende Schmierseife, welche vorzüglich wusch, aber der Wäsche einen sehr unangenehmen, lang anhaftenden Geruch verlieh. Eingehende später angestellte Versuche, die übelriechenden Substanzen durch Behandeln mit verschiedenen Oxydationsmitteln zu entfernen, sind erfolglos geblieben[3]).

[1]) Aschan, Ber. d. Dtsch. Chem. Ges. **23**, 867 (1890); **24**, 2718 (1891); **25**, 886, 3661 (1892).

[2]) Aschan, Ber. d. Dtsch. Chem. Ges. **23**, 867 (1890).

[3]) Vgl. Aschan, Chemie der alicyclischen Verbindungen (1905), S. 507.

Beim Destillieren unter gewöhnlichem Druck gingen erst Wasser und Kohlenwasserstoffe über, gegen 200° begann die Säure selbst zu kochen, zersetzte sich aber teilweise. Bis 300° ging nur etwa ein Drittel über, der größte Teil siedete also oberhalb dieser Temperatur. Von dieser Rohsäure wurden zehnmal je 10 kg aus einer größeren Kupferblase mit aufgesetzter, 30 cm langer, zweikugeliger Fraktionierröhre ohne weitere Vorbehandlung jedesmal bis 270° destilliert, wobei ca. 800 g Destillat erhalten wurden. Die vereinigten Destillate gingen durch Schütteln mit einer 5 proz. Natronlauge zu drei Vierteln in Lösung. Diese wurde mehrere Tage bis zur völligen Klärung und Abtrennung der Petroleumschicht stehen gelassen und die Säuren aus der abgesonderten alkalischen Lösung mit verdünnter Schwefelsäure wieder in Freiheit gesetzt. Das abgeschiedene farblose Öl wurde durch längeres Erwärmen auf dem Wasserbad geklärt, während aus der trüben wässerigen Schicht der Rest der Säure durch Ausäthern gewonnen und mit der Hauptmenge vereinigt wurde. Es wurden so aus 100 kg roher Säure ca. 6 kg der niedriger siedenden Produkte erhalten. Diese Rohsäure besaß einen scharfen und zugleich einen an die niedrigeren Homologen der Fettsäurereihe erinnernden Geruch und nahm bei mehrtägigem Stehen an der Luft allmählich eine dunkle Farbe an. Bemerkenswert ist, daß das Naphthensäuregemisch aus Calciumchlorid Chlorwasserstoff austreibt, so daß letzteres schon bei längerem Stehen bei Zimmertemperatur eine derartige Zersetzung erfährt und daher nicht zum Entwässern der Säure benutzt werden kann. Demgegenüber liegen aber auch Angaben vor, nach welchen die Naphthensäuren, wenigstens die mit etwas höherem Kohlenstoffgehalt, aus den wässerigen Lösungen ihrer Alkalisalze durch überschüssige Kohlensäure abgeschieden werden[1]).

Die Trennung der so erhaltenen Rohnaphthensäuren in einzelne Individuen erfolgt am besten durch die Überführung in die Methylester und sorgfältige Fraktionierung der letzteren.

Die Veresterung der Naphthensäuren geht sehr leicht vonstatten. Man kann durch Erhitzen des Gemisches der Rohsäuren mit Methylalkohol nach Einleiten von gasförmigem Chlorwasserstoff (etwa bis zu 3 Gewichtsprozent) die Veresterung aus-

[1]) Markownikow u. Oglobin, Ber. d. Dtsch. Chem. Ges. **16**, 1878 (1883).

führen oder konzentrierte Schwefelsäure anwenden[1]). Zur Veresterung des wie oben beschrieben erhaltenen, von etwa 220 bis 270° siedenden Säuregemisches wurde 1 Liter der Säure in $1^1/_2$ Liter reinem wasserfreien Methylalkohol aufgelöst und allmählich mit $^1/_2$ Liter englischer Schwefelsäure unter Umschütteln versetzt. Die Mischung erwärmte sich stark und färbte sich dunkel. Nach Zusatz von etwa der Hälfte der Schwefelsäure entstand eine Trübung, und alsbald schied sich der Ester fast vollständig als eine leicht bewegliche, ziemlich angenehm riechende Flüssigkeit ab. Nach Zusatz der Gesamtmenge und erfolgter Abkühlung war die Veresterung beendet; ein nachheriges Erhitzen auf dem Wasserbade steigerte die Ausbeute nicht mehr. Nach Verdünnen mit 4 Volumteilen Wasser wurde die obenauf schwimmende Esterschicht abgehoben, mit Lauge kräftig umgeschüttelt, ohne daß merkliche Mengen saurer Körper von dieser aufgenommen wurden. Es wurde dabei eine Ausbeute von etwas mehr als dem Gewicht der angewandten Säure erzielt. Bei der ersten Fraktionierung ging der Ester zwischen 180—240° über; durch wiederholtes Fraktionieren an einem 30 cm langen Linnemannschen Dephlegmator mit zwei großen Kugeln, die mit Platindrahtnetzen und Glasperlen versehen waren, und Auffangen der Destillate zuerst zwischen je 10°, später zwischen je 5°, wurden immer niedriger siedende Anteile erhalten. Nach 15maligem Fraktionieren fingen die ersten, nur kleinen Portionen bei 130° zu sieden an. Die Hauptfraktionen hatten sich bei 160—165°, 185—190°, 205 bis 210° und 225 bis 230° angesammelt. Die Fraktion 160—165° nebst umliegenden Destillationsanteilen hat, für sich weiter bearbeitet, nach weiterer 15maliger Wiederholung der Fraktionierung einen konstant siedenden Hauptanteil vom Siedepunkt 165—167,5° (Quecksilber i. D.), während die Nebenfraktionen sich auf einige Gramme vermindert hatten. Die Hauptfraktion, 105 g, entsprach der Zusammensetzung $C_6H_{11} \cdot COOCH_3$, also einem Hexanaphthencarbonsäuremethylester.

Allerdings waren die Analysenzahlen nicht sehr scharf, nämlich

	Gefunden I.	Gefunden II.	Berechnet
C	66,53	67,21	67,61
H	10.13	9,99	9,85

[1]) O. Aschan, Ber. d. Dtsch. Chem. Ges. **23**, 869 (1890).

Es zeigten sich nämlich die Ester ebenso wie auch die freien Säuren als äußerst schwer verbrennlich[1]). Durch Anwendung sehr langer, von Anfang an mit Sauerstoff gefüllter Verbrennungsröhren bekommt man stimmende Zahlen.

Der reine Ester ist ein lichtbrechendes farbloses Öl vom spez. Gew. 0,90547 bei 18,4°/18,4°. Er besitzt einen angenehmen fruchtähnlichen Geruch, der jedoch schließlich ekelerregend wirkt. Von alkoholischer Kali- oder Natronlauge wurde die Esterfraktion leicht verseift. Die aus dem Ester durch Verseifung gewonnene Säure siedete bei 215—217° (Quecksilber i. D.). Die Ausbeute betrug 70 g. Da sie durch Verarbeitung von ursprünglich 100 kg Gesamtrohsäure gewonnen worden waren, sind nur verhältnismäßig sehr geringe Mengen dieser Säure in den rohen Petrolsäuren vorhanden. Die Veresterung der Naphthensäuren gelingt auch mit Dimethylsulfat. In allen Fällen sind die erhaltenen Ester identisch. Als vorteilhaft hat sich das Arbeiten in Petrolätherlösung erwiesen[2]).

Es scheidet sich dabei das bei der Reaktion gebildete Wasser aus der Lösung ab und die Ausbeute steigt bis 97%. Die bei der Fraktionierung der Ester abgeschiedenen Anteile, die unter 150° sieden, wurden als unverseifbar festgestellt[3]).

An diesem einen Beispiel sollte ausführlicher gezeigt werden, wie umständlich es ist, und wie vieler sorgfältiger Fraktionierungen es bedarf, um eine Trennung der einzelnen Bestandteile aus dem Gemisch der Rohsäuren in befriedigender Weise herbeizuführen. *Je nach dem Grade der Sorgfalt, aber auch je nach dem Ursprung des verarbeiteten Ausgangsmaterials* schwanken die über die Rohnaphthensäuren, die aus ihnen isolierten Einzelbestandteile und deren Derivate gemachten Angaben.

Zur Reinigung der Naphthensäuren zwecks nachfolgender Isolierung einzelner Bestandteile für die wissenschaftliche Untersuchung wird das Verfahren von Ardan[4]) empfohlen. Die schon genügend weit von den neutralen Bestandteilen nach der schon

1) Vgl. Krämer u. Böttcher, Ber. d. Dtsch. Chem. Ges. **20**, 599 (1887).

2) v. Kozicki u. v. Pilat, Petroleum **11**, 310; Chem. Zentralblatt 1916, I, 1145.

3) v. Kozicki u. v. Pilat, l. c.

4) A. Ardan, Über Naphthene und Naphthensäuren (Diss. Karlsruhe 1910), S. 56; v. Kozicki u. v. Pilat, l. c.

besprochenen Methode durch Auflösen in verdünnter Lauge und Abscheidenlassen befreiten Rohsäuren werden in 50 proz. Alkohol gelöst unter Zugabe der zur Neutralisation erforderlichen Menge 30 proz. Kalilauge und darauf so oft mit niedrig siedendem Petroläther ausgeschüttelt, bis dieser sich nicht mehr färbt und auch nichts mehr aufnimmt. Hierauf verjagt man den Alkohol durch Destillation im Vakuum und scheidet die von den neutralen Produkten befreiten Säuren mit verdünnter Schwefelsäure ab.

4. Die einzelnen isolierten Naphthensäuren und ihre Derivate.

Zusammenstellung einiger bekannter Naphtensäuren[1]).

(vgl. hierzu die Tabellen der von v. Kozicki und v. Pilat isolierten Naphthensäuren S. 27 und der von Frangopol dargestellten Naphthensäuren S. 34.)

	Spez. Gewicht	Mol.-Gew.	Säurezahl	Siedepunkt	Methylester	
					Spez. Gewicht	Siedepunkt
$C_6H_{11} \cdot CO_2H$	0,9712 bei 0°	128	438	215—217°	0,9054 bei 18,4°	165,5—167,5°
$C_7H_{13} \cdot CO_2H$	0,9830 bei 20°	142	394,3	237—238°	0,9357 bei 18°	189—190°
$C_8H_{15} \cdot CO_2H$	0,9795 bei 20°	156	359,6	251—253°	0,9352 bei 18,4°	211—213°
$C_9H_{17} \cdot CO_2H$		170	329,4	255—260°		220—225°
$C_{10}H_{19} \cdot CO_2H$	0,982 bei 0°	184	304,3	267—269°		
$C_{14}H_{27} \cdot CO_2H$	0,951 bei 15°	240	233,3	300—310°		280—290°
$C_{19}H_{37} \cdot CO_2H$		310	180,96	310—320°		
$C_{24}H_{47} \cdot CO_2H$	0,9400 bei 21/15°	380	147,6	ca. 340°		

Hexanaphthencarbonsäure oder Heptanaphthensäure[2]).

$C_6H_{11} \cdot COOH$, farbloses, bei gewöhnlicher Temperatur etwas dickliches Öl von lang anhaftendem, harzartigem und baldriansäureähnlichem Geruch; spez. Gew. 0,95025 bei 18,4°/18,4°;

[1]) Pyhälä, Z. angew. Chemie **27**, 407; Chem. Rev. d. Fett- u. Harzindustrie **21**, 128.

[2]) Aschan, Ber. d. Dtsch. Chem. Ges. **23**, 871 (1890); **24**, 2723 (1891).

siedet bei 215—217° (Quecksilber i. D.), erstarrt nicht bei 20° und ist gegen Brom und alkalische Permanganatlösung beständig; wird von Salpetersäure (spez. Gew. 1,3) langsam oxydiert.

Das Kaliumsalz $C_7H_{11}O_2K$ ist sehr stark hygroskopisch und nimmt nach dem Trocknen im Exsiccator beim Erwärmen wieder weiche seifenähnliche Konsistenz an; sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol.

Das Natriumsalz $C_7H_{11}O_2Na$ ist zerfließlich, bei 100° fest, krystallinisch und pulverisierbar.

Das Calciumsalz $(C_7H_{11}O_2)_2Ca, 4 H_2O$, in Alkohol leicht, in Wasser mäßig löslich, krystallisiert im Vakuum in langen Nadeln. Die kaltgesättigte wässerige Lösung scheidet beim Erhitzen Öltropfen ab, die sich beim Erkalten wieder lösen, beim Trocknen im Wasserbad werden sie fest und pulverig; das krystallwasserhaltige Salz gibt auch beim Liegen an der Luft sein Krystallwasser vollständig ab.

Das Bariumsalz, $(C_7H_{11}O_2)_2Ba$, in Alkohol sehr leicht, in Wasser weniger löslich, bildet aus wässeriger Lösung große, glänzende, wasserfreie Blätter, die beim Stehenlassen in der Mutterlauge zu einem zähen Sirup zerfließen.

Das Silbersalz, $C_7H_{11}O_2Ag$, ist ein käsiger, etwas löslicher Niederschlag.

Das Cadmiumsalz, $(C_7H_{11}O_2)_2Cd$, perlmutterglänzende Blättchen, ist in kaltem Wasser schwer, in warmem leichter löslich.

Der Methylester, $C_6H_{11} \cdot CO_2CH_3$, lichtbrechendes, farbloses, leicht flüssiges Öl vom Siedepunkt 165,5—167,5° und spez. Gewicht $D_{18,4}^{18,4}$ 0,90547, besitzt angenehmen, fruchtähnlichen, schließlich jedoch ekelerregenden Geruch.

Das Chlorid, $C_6H_{11} \cdot COCl$, siedet bei 167—169°, wird von Wasser nur sehr allmählich zersetzt.

Das Amid, $C_6H_{11} \cdot CONH_2$, bildet, aus Wasser krystallisiert, perlmutterglänzende Blättchen vom Schmelzpunkt 123,5°, ist in Wasser ziemlich leicht, in Alkohol und den übrigen Lösungsmitteln sehr leicht löslich.

Das Anilid bildet lange biegsame Nadeln vom Schmelzpunkt 93—94° (?).

Nach Markownikow[1]) ist die Heptanaphthensäure isomer mit einer 1-Methyl-, 2-Cyclopentancarbonsäure, welche Colman

[1]) Markownikow, Ann. d. Chem. u. Pharm. **307**, 367 (1899).

und Perkin jr. synthetisch erhalten haben, und die mit ihr strukturidentisch ist, also stereomer wäre.

Heptanaphthencarbonsäure oder Octonaphthensäure[1].

$C_7H_{13} \cdot COOH$ ist aus der bei etwa 238° siedenden rohen Säure[2]) und aus der Methylesterfraktion von 186,5—189,5°[3]) isoliert worden. Sie ist dickflüssig und siedet von 237—239°; $D_0^0 = 0,9982$, $D_{20}^{20} = 0,9830$, $D_4^{15} = 0,9855$; sie wirkt auf $CaCl_2$ allmählich unter Bildung von Chlorwasserstoff ein; ihre Ca- und Ba-Salze werden durch Kohlensäure nicht zersetzt, was nach Markownikow bei den höheren Homologen geschieht.

Sie konnte mit Jodwasserstoff und Phosphor zu einem Octonaphthen $C_7H_{13}CH_3$ reduziert werden und gibt bei der ziemlich träge verlaufenden Oxydation mit Salpetersäure (spez. Gewicht 1,3) neben Essigsäure, CO_2 und Spuren von Oxalsäure ein wahrscheinlich aus einer mehrbasischen Säure bestehendes Hauptprodukt.

Methylester siedet (Hg im Dampf) bei 191—192°; $D_{18}^{18} = 0,9357$.

Kaliumsalz, $C_8H_{13}O_2K$, bei 100° weiche, bei gewöhnlicher Temperatur feste, farblose Masse; nach längerem Verweilen im Exsiccator krystallinisch und pulverisierbar; sehr leicht löslich in Alkohol und Wasser.

Natriumsalz, $C_8H_{13}O_2Na$, feste, krystallinische Masse (ohne Krystallwasser), nicht hygroskopisch.

Calciumsalz, $(C_8H_{13}O_2)_2Ca$, zeigt ähnliche Eigenschaften wie das heptanaphthensaure Calcium.

Bariumsalz, $(C_8H_{13}O_2)_2Ba$, ähnelt in seinen Eigenschaften dem Bariumsalz der Heptanaphthensäure und ist leicht löslich in Alkohol.

Silbersalz, $C_8H_{13}O_2Ag$, käsiger Niederschlag, löslich in etwas kochendem Wasser und in Alkohol.

Chlorid, $C_8H_{13}O_2 \cdot Cl$, schwere, lichtbrechende, mit der Zeit dunkel werdende Flüssigkeit vom Kp. 193—195° (unkorr.); wird von Wasser nur äußerst langsam zersetzt.

Amid, $C_8H_{13}O_2 \cdot NH_2$, Platten oder Nadeln vom Schmelzpunkt 133°; siedet bei ca. 250°, wobei ein Teil in das Hepta-

[1]) Aschan, Ber. d. Dtsch. Chem. Ges. 24, 2723 (1891).
[2]) Markownikow, Journ. d. russ. phys.-chem. Ges. 1887 [2], 156.
[3]) Aschan, Ber. d. Dtsch. Chem. Ges. 23, 871 (1890).

naphthenonitril, $C_7H_{13}CN$, übergeht; sublimiert schon unter 100° und ist etwas flüchtig mit Wasserdämpfen.

Heptanaphthenonitril, $C_7H_{13} \cdot CN$, lichtbrechende Flüssigkeit von charakteristischem, den höheren Fettsäurenitrilen ähnlichem Geruch vom Kp. 199—201°, wird bei längerem Stehen mit alkalischer H_2O_2-Lösung in das Amid zurückverwandelt und beim Kochen mit verdünnter H_2SO_4 zu Heptanaphthencarbonsäure verseift.

Heptanaphthenamin, $C_7H_{13} \cdot NH_2$, erhalten durch portionsweises Übergießen von 10 g Heptanaphthensäure mit einer aus 11,4 g Brom (1 Mol.) und 13 g Natronhydrat in 200 ccm Wasser hergestellten NaOBr-Lösung; leichtflüssiges, wasserhelles Öl von betäubendem, ammoniakalischem Geruch; Kp. 151—153°; raucht stark an der Luft und erstarrt allmählich unter Aufnahme von CO_2 zu einer durchscheinenden Masse. (Chlorhydrat, in Wasser und Alkohol sehr leicht lösliche und stark hygroskopische Blätter. Platindoppelsalz in reinem kochendem Wasser und Alkohol schwer löslich, leicht löslich in HCl-haltigem Wasser.)

Octonaphthencarbonsäure oder Nononaphthensäure, $C_8H_{15} \cdot COOH$ [aus der Methylesterfraktion 211—213° [1]], Siedepunkt 251—253°; $D^{20}_{20} = 0,9795$ [2]).

Der Methylester siedet bei 211—213° (korr.); $D^{18,4}_{18,4} = 0,9352$; hygroskopisches Öl von fruchtähnlichem Geruch.

Silbersalz, käsiger Niederschlag.

Bariumsalz: Beim Verdunsten auf dem Wasserbad in Form zäher, wasserheller Tropfen erhalten, die beim Trocknen bei 100° vollkommen fest und krystallinisch werden; fast unlöslich in kaltem, leicht löslich in heißem Wasser; sehr leicht löslich in Alkohol.

Das Chlorid, ein schweres, schwach riechendes, bei längerem Stehen sich violett färbendes Öl, siedet bei 206—208°; das Amid, Blätter aus benzolhaltigem Ligroin, hat den Schmp. 128—129° und ist schwer löslich in kochendem Wasser, leicht löslich in Alkohol, Äther und Benzol.

---

1) Aschan, Ber. d. Dtsch. Chem. Ges. **23**, 871 (1890).
2) Aschan, Ber. d. Dtsch. Chem. Ges. **24**, 2723 (1891).



Nononaphthencarbonsäure oder Dekanaphthensäure, $C_9H_{17} \cdot COOH$, siedet bei 260—264°; der Methylester siedet bei 220—225°. Das Amid schmilzt bei 101—105°.

Undekanaphthensäure, $C_{10}H_{19} \cdot COOH$, ist die erste isolierte Naphthensäure[1]). Sie hat den Siedepunkt bei 741 mm 258 bis 261° (unkorr.); $D_0^0 = 0{,}982$, $D_{23}^{23} = 0{,}969$; sie wird selbst bei — 80° nicht fest.

Der Äthylester ist eine ölige, lichtbrechende, fruchtähnlich riechende, brennend schmeckende Flüssigkeit vom Siedepunkt 236—240° bei 739 mm. Spez. Gew. bei 0° 0,939 und bei 27° 0,919.

Das Ammoniumsalz wird schon durch überschüssiges Wasser, noch leichter beim Eindampfen der wässerigen Lösung unter Abscheidung der Säure zerlegt.

Das Bariumsalz ist eine farblose, honigartige Masse, die sich in überschüssigem heißen Alkohol löst und beim Erkalten als Honig wieder abscheidet. Es wird bei monatelangem Stehen über H_2SO_4 immer zähflüssiger, ohne seine weiche, durchsichtige, amorphe Beschaffenheit zu verlieren.

Das Bleisalz (ebenso wie das Zink- und Kupfersalz von pflasterartiger Beschaffenheit) ist leicht löslich in Äther.

Das Silbersalz ist ein weißer, käsiger, ziemlich lichtbeständiger Niederschlag.

Über Dodekanaphthensäure, $C_{11}H_{21} \cdot CO_2H$[2]), Tridekanaphthensäure, $C_{12}H_{23} \cdot CO_2H$[3]) und Tetradekanaphthensäure, $C_{13}H_{25} \cdot CO_2H$[4]), vergleiche die Angaben in der Tabelle Seite 27, über Dodekanaphthensäure (Tridekanaphthensäure) des weiteren auch die ausführlichen Angaben auf S. 28.

Pentadekanaphthensäure[3]), $C_{15}H_{28}O_2$; Siedepunkt 300 bis 310° bei 760 mm, Siedepunkt 240—250° bei 140 mm, $D_{15}^{15} = 0{,}951$, wird in reinem Zustande erhalten durch Verseifung der Methylesterfraktion 280—290°.

---

[1]) Hell u. Medinger, Ber. d. Dtsch. Chem. Ges. **7**, 1216 (1874); **10**, 451 (1877).

[2]) Aschan, Chemie der alicyclischen Verbindungen, S. 511.

[3]) Kraemer u. Böttcher, Verh. Ver. Gewerbfl. **66**, 553 (1887); Ber. d. Dtsch. Chem. Ges. **20**, 595 (1887).

[4]) Rakusin, Untersuchung des Erdöls (Braunschweig 1906), S. 72.

Über Eikosinaphthensäure und Eikosipentakosannaphthensäure[1]) vergleiche die Tabelle auf S. 22 und die Angaben auf S. 31.

5. Aus verschiedenen Erdöldestillaten abgeschiedene Naphthensäuregemische und aus ihnen isolierte Naphthensäuren.

Eine Anzahl weiterer aus verschiedenen Erdöldestillaten abgeschiedene rohe und weiter gereinigte Naphthensäuregemische, sowie aus ihnen isolierte Naphthensäuren werden im folgenden beschrieben.

a) G. v. Kozicki und St. v. Pilat[2]) erhielten aus galizischen Petroleumdestillaten ein nach der Methode von Ardan (s. S. 21) gereinigtes Naphthensäuregemisch, das bei — 20° noch flüssig blieb, $D^{13} = 0{,}955$, $D^{15} = 0{,}954$ und $D^{20} = 0{,}951$ und bei 20° eine Viscosität von 4,37° Engler besaß. Dieses Rohnaphthensäuregemisch war, wie noch besonders bemerkt sei, direkt aus den Destillaten gewonnen worden, bevor sie der Säureraffination unterworfen worden waren.

Bei der Esterifikation (vgl. S. 16) wurde ein Methylestergemisch von $D^{18} = 0{,}957$, $D^{15} = 0{,}950$ und $D^{20} = 0{,}949$ sowie von der Viscosität 1,5° Engler bei 20° erhalten. Die Viscosität der Säuren war durch die Veresterung deutlich herabgedrückt worden. (Vgl. auch S. 30/31.)

Aus diesem Gemisch wurden die folgenden Säuren und deren Derivate abgeschieden.

Formel der Säure	Dichte des Methylesters	Siedepunkt		
		des Methylesters °	des Säurechlorids °	der freien Säure °
$C_7H_{13} \cdot COOH$ . . .	0,9105	185—193	192—196	236—238
$C_8H_{15} \cdot COOH$ . . .	0,9320	210—214	206—212	250—253
$C_9H_{17} \cdot COOH$ . . .	0,935	219—225	227—230	260—264
$C_{10}H_{19} \cdot COOH$ . . .	0,923	205—210	215—219	255—258
$C_{11}H_{21} \cdot COOH$ . . .	0,933	226—230	228—234	268—272
$C_{12}H_{23} \cdot COOH$ . . .	0,9275	235—240	238—241,5	272—275
$C_{13}H_{25} \cdot COOH$ . . .	0,9175	258—263	247—251	283—287
$C_{14}H_{27} \cdot COOH$ . . .	0,937	280—290	283—287	300—303

[1]) Pyhälä, l. c.

[2]) Petroleum 11, 310; Chem. Centralblatt 1916, I, 1145.

Von der näher untersuchten Dodekanaphthencarbonsäure, $C_{12}H_{23} \cdot COOH$, wurde noch dargestellt:

Calciumsalz, gelbes Pulver, in Wasser, Alkohol, Äther unlöslich, wenig löslich in Alkohol-Ligroin. — Mangansalz, gelbliches Pulver, unlöslich in heißem Wasser, in Alkohol und Äther, wenig löslich in kaltem Wasser. — Kobaltsalz, ein hellviolettes, krystallinisches Pulver, in Wasser und Alkohol unlöslich; gibt mit Ammoniak das Praseosalz $Co(NH_3)_4(C_{12}H_{23}COO)_2$, hellgrün, unlöslich in Wasser und Äther, wenig löslich in heißem Alkohol, leicht löslich in Benzin. — Magnesiumsalz, ein weißes Pulver, wenig löslich in kaltem, unlöslich in heißem Wasser.

Dinitrophenylester, $C_{12}H_{23} \cdot COOC_6H_3(NO_2)_2$, aus der Säure in absolutem Alkohol, Natrium und Dinitrochlorbenzol, bildet braune, nadelförmige Krystalle, die bei 110° verpuffen. Amid, $C_{12}H_{23} \cdot CO \cdot NH_2$, aus dem Ester bzw. dem Chlorid mit trockenem Ammoniakgas hergestellt, bildet farblose Nadeln, sublimiert unter 100° und schmilzt bei 138°. Auffallend ist die Angabe, daß es im Wasser leicht unter Zersetzung löslich ist.

Nitril, $C_{12}H_{23} \cdot CN$. Es wurde durch Erhitzen der Säure mit Rhodanammonium auf 180° und Destillieren des Reaktionsproduktes mit Phosphorpentoxyd als gelbe Flüssigkeit vom Kp. 250 bis 252° erhalten, die sich im Licht dunkel färbte, im Wasser unlöslich war und nicht von Wasserstoffsuperoxyd angegriffen — in das Säureamid verwandelt — wurde. Es lieferte bei der Reduktion mit Natrium und Alkohol ein

Amin, $C_{12}H_{23} \cdot CH_2NH_2$, hellgelbe dicke Flüssigkeit, die durch Anziehen von Kohlensäure zu einer gelben, gallertigen Masse erstarrt. Die Acetylverbindung ist ein rötlich-gelbes, dickes Öl, das Oxalat ein krystallinisches Pulver vom Schmelzpunkt 162° (korr.), leicht löslich in Alkohol, fast unlöslich in Wasser und Äther. Mit Kaliumnitrit gibt die salzsaure Lösung des Amins neben der eintretenden Stickstoffentwicklung ein rötlich-gelbes Öl, das bei 217° unter Zersetzung destilliert und wahrscheinlich der zugehörige Alkohol ist.

b) Bei der Verarbeitung der Säuren aus der Naphtha von Baku erhielt I. Petrow[1]) nach mehrfacher Fraktionierung der Methylester folgende drei Fraktionen:

1. Fraktion: $Kp._{748}$ 161—163°; gibt bei der Verseifung eine Säure vom Kp. 211—213° (Heptanaphthencarbonsäure ?).
2. Fraktion: $Kp._{748}$ 169—171°; gibt bei der Verseifung eine Säure vom Kp. 218—220° (1,2 - Methylpentamethylencarbonsäure ?).
3. Fraktion: $Kp._{736}$ 177—178°; — $D_0^0 = 0{,}9455$, $D_{21,7}^{21,7} = 0{,}9295$; $n_D = 1{,}43005$ ($C_7H_{13} \cdot COOCH_3$?).

Aus diesem Ester wurde nach Bouveault und Blanc der Alkohol, $C_8H_{15} \cdot OH$, erhalten (vgl. S. 52). $Kp._{756}$ 183—184° $Kp._{35}$ 103—104°; $D_0^0 = 0{,}8943$, $D_{23,5}^{23,5} = 0{,}8808$; $n_D = 1{,}44541$.

Der Alkohol lieferte nach der Xanthogenatmethode ein Naphthylen C_8H_{14} vom Kp. 108°.

Aus dem Ester wurde ferner durch sechsstündiges Erhitzen mit konzentriertem Ammoniak auf 150° ein (nicht einheitliches) Amid vom Smp. 138—140° erhalten.

c) Im deutschen Erdöl, dem von Oelheim, und im Elsässer Erdöl fanden Krämer und Böttcher[2]) neben geringen Mengen Phenolen gleichfalls Naphthensäuren, deren Menge zu 0,081 bzw. 0,136% bestimmt wurde. Sie isolierten aus der nach scharfem Fraktionieren zwischen 280—290° siedenden Fraktion der Methylester die Säure $C_{15}H_{28}O_2$, die ohne bemerkenswerte Zersetzung zwischen 300—310°, bei 140 mm zwischen 240—250° siedete und das spez. Gew. 0,951 bei 15° besaß. Auch eine Säure von der Zusammensetzung $C_{13}H_{24}O_2$ wurde von ihnen analysiert[3]). Der Versuch, aus dem Kalksalz durch Erhitzen mit überschüssigem Natronkalk Kohlensäure abzuspalten und den zugrunde liegenden Kohlenwasserstoff zu gewinnen, scheiterte an dem Umstand, daß sich die Abspaltung erst bei einer Temperatur vollzieht, die auch den Kohlenwasserstoff selbst nicht intakt läßt.

[1]) I. Petrow, Journ. d. russ. phys.-chem. Ges. **43**, 1198; Chem. Zentralblatt 1912, I, 1002.
[2]) Krämer u. Böttcher, Ber. d. Dtsch. Chem. Ges. **20**, 596 (1888).
[3]) Krämer u. Böttcher, l. c., S. 598, 599.

Der erhaltene, bei 180—230° siedende Kohlenwasserstoff nahm Brom in großer Menge unter Entfärbung auf, konnte also kein Naphthen sein. Die Analyse entsprach annähernd der Zusammensetzung C_nH_{2n-2}, d. h. $C_{14}H_{26}$.

d) Über die Eigenschaften der verschiedenen technischen Naphthensäuren sämtlicher Erdölfraktionen des Bakuer Erdöls gibt folgende Tabelle eine Übersicht[1]).

Technische Naphthensäuren	Säurezahl	$D^{15°}$	Viscosität bei 30° Engler	Jodzahl	S-Gehalt	$D^{15°}$ der entsprechenden Erdöldestillate	Viscosität bei 30° der entsprechenden Erdöldestillate
Kerosinnaphthensäure	310	0,9865	—	—	—	0,8255	1,05
— aus Tschelekener Erdöl .	236	0,9693	—	3,2	—	0,8000	1,05
Kerosinnaphthensäure (I) . . .	255	0,9650	4,23	0,9	0,30	0,8250	1,
Dasselbe	230	0,9504	—	2,62	0,10	0,8248	1,06
— aus Pyronaphtha . . .	186,5	0,9521	8,35	—	—	0,8640	1,45
— aus leichtem Solaröl (II) .	170,0	0,9513	15,00	2,42	—	0,8818	2,10
— aus Vaselinölfraktion . .	152,0	0,9471	—	—	—	0,8894	3,20
— aus schwerem Solaröl (III) .	136,0	0,9418	18,96	2,50	—	0,8924	3,40
— aus Spindelöl (IV).	108,0	0,9358	34,76	6,17	—	0,9020	7,12
— aus Maschinenöl (V)	87,5	0,9350	47,71	7,18	—	0,9100	16,12
— aus Zylinderöl (VI)	32,6	0,9294	97,92	11,36	—	0,9210	V. 40° = 31,30

Die Annahme, daß das schnelle Sinken des spezifischen Gewichts der technischen Naphthensäuren durch ihren hohen Gehalt an Unverseifbarem, d. h. Mineralölen, bedingt sei, vermag weder den sehr hohen Viscositätszuwachs, noch die steigende Jodzahl zu erklären, da diese Werte bei den entsprechenden

[1]) Pyhälä, Zeitschr. f. angew. Chemie **27**, 407; Chem. Rev. d. Fett- u. Harzindustrie **21**, 128; Chem. Centralblatt 1914, II.



Mineralölen relativ klein sind. Der Viscositätszuwachs deutet somit auf eine steigende Molekulargröße der im technischen Produkt vorhandenen, reinen Naphthensäuren. Das spezifische Gewicht der reinen hochmolekularen Naphthensäuren muß demnach mit steigender Molekulargröße sinken, d. h. sich immer mehr dem der entsprechenden Mineralöle nähern.

Die verhältnismäßig niedere Säurezahl, die mit ziemlich hoher Jodzahl und hohem Viscositätsgrad korrespondiert, deutet darauf hin, daß die Naphthensäuren hier nicht — wenigstens nicht überwiegend — im freien Zustand vorhanden sind, sondern irgendwelche Verbindungen von mehr oder weniger kompliziertem Charakter mit vorläufig unbekannten ungesättigten Kohlenwasserstoffen bilden. Hieraus erklärt sich auch die Schwierigkeit, reine hochmolekulare Naphthensäuren aus den Schmieröldestillaten zu isolieren. (Vgl. S. 46, Festhalten von Benzin durch Schwermetallsalze)[1]).

Aus gewöhnlichen Maschinenöllaugen wurde eine ziemlich reine Naphthensäure erhalten, die die $D_{15}^{19,8} = 0,9470$, die Säurezahl 169,7 und die Jodzahl 2,54 besaß. Durch fraktionierte Destillation wurden isoliert

Eikosinaphthensäure $C_{20}H_{38}O_2$ (ca. 13%) und
Eikosipentacosannaphthensäure $C_{25}H_{48}O_2$ (ca. 63%),

die durch die Analyse von Silber- und Bariumsalzen näher charakterisiert wurden.

Das Silbersalz der Eikosinaphthensäure ist bei der Ausscheidung ein schneeweißes, zunächst flockiges, dann käsiges, beim Auskochen gelb und pflasterartig werdendes Salz.

Das Bariumsalz der Eikosipentacosannaphthensäure ist ein zunächst schneeweißes und kittartiges, dann etwas gelblich und hart werdendes Salz.

Über Viscosität dieser Naphthensäure vgl. S. 42.

e) Über Naphthensäuren aus verschiedenen Schmierölen enthält folgende Tabelle Angaben[2]).

[1]) Vgl. auch Albrecht, Chem. Rev. d. Fett- u. Harzindustrie **18**, 151; Chem. Centralblatt 1911, II, 999.

[2]) F. Schwarz u. J. Marcusson, Chem. Rev. d. Fett- u. Harzindustrie **15**, 165; Chem. Centralblatt 1908, II, 352.



Säure aus	Äussere Beschaffenheit	Verseifungszahl	Jodzahl nach Waller	Jodzahl nach Wijs	Löslichkeit in Benzin 50°	Reaktion auf Schwefel
I. Saponaphtha	zähflüssig, dunkelbraun, nach Naphthensäuren riechend	145,8	28,4	42,3	klar, löslich	schwach
II. Russ. Schmieröl	dickölig, fadenziehend, braunschwarz, nach Naphthensäuren riechend	118,3	5,5	21,8	klar, löslich	stark
III. Galiz. Schmieröl	weich, harzartig, fadenziehend, braunschwarz, nach Naphthensäuren riechend	87,6	30,7	51,5	klar, löslich	stark
IV. Rumän. Schmieröl	wie bei Nr. III	157,4	4,0	—	klar, löslich	stark

Die Tabelle enthält unter I. die Eigenschaften der Säure aus einem angeblich neutralen Mineralöl „Saponaphtha", das wegen seines hohen Gehalts an freier Säure und des starken Gelatinierens bei der Probe nach Lux (Erhitzen mit etwas metallischem Natrium) auffiel und aus dem 16% einer Naphthensäure von D 0,9216 isoliert werden konnten. Auch die Naphthensäuren II—IV zeigten bei der Lux-Probe ebenso wie dies bei Kolophonium der Fall ist, Gelatinieren und schwache Schaumbildung. Es scheint dies also für Naphthensäuren allgemein zu gelten. Diese sonst für Fettsäuren angestellte Probe unterscheidet sich bei Vorhandensein der letzteren nur noch durch die starke Schaumbildung.

f) Für die aus unraffinierten galizischen Petroleumdestillaten in Menge von 0,05 bis 0,84% isolierten Naphthensäuren, für die im Gegensatze zu den Säuren aus den raffinierten Destillaten die Bezeichnung „Petrolsäure" vorgeschlagen wird, wird die Säurezahl 238 angegeben[1]).

[1]) Ferdinand Schulz, Chem.-Ztg. **32**, 596 (1908).



g) Für die mit Wasserdampf flüchtigen Naphthensäuren fand Davidsohn das mittlere Molekulargewicht 213,7 entsprechend der Säurezahl 262[1]).

h) Die Säurezahl einer gereinigten destillierten Naphthensäure aus den schweren Fraktionen von russischem Kerosin und Solaröl war ca. 266; es war eine dunkle, leicht bewegliche Flüssigkeit, Dichte im Mittel 0,965, und siedete bis 360° ohne Zersetzung. Die Jodzahl der ungereinigten Säure mit der Säurezahl 220 war 1,4 bis 1,39. Der Naphthensäuregehalt von russischem Rohöl und Masut betrug 0,83 bis 1,3%[2]).

i) Aus Abfallaugen der Schmierölreinigung gewonnene Naphthensäuren, ein dunkelrotes Öl von schwachem charakteristischem Geruch, besaßen bei 26,8° die Dichte 0,9675 und zeigten die Säurezahl 133[3]).

Eine Rohfraktion mit der Säurezahl 40,5 gab bei der Destillation mit überhitztem Wasserdampf folgende Verteilung der gleichzeitig überdestillierenden Menge Säure und beigemengter indifferenter Öle, aus der zusammen mit einer Reihe weiterer Bestimmungen gleicher Art hervorgeht, daß die Naphthensäuren und Mineralöle nicht gleichförmig miteinander destillieren. (S. Tabelle I S. 34.)

k) Aus dem durch Titration bestimmten Molekulargewicht von Naphthensäuren, die aus „flüssiger Desinfektionsseife“ mit Schwefelsäure ausgeschieden waren, das er zu 215,7 fand, schließt Charitschkow[4]) für Naphthensäuren aus Kerosin von Grosny auf ein Gemisch von Trideka- und Tetradekanaphthensäuren, läßt es aber selbst dahingestellt, ob nicht Gemische niederer und höherer Homologen vorliegen.

l) Aus der Abfallauge eines galizischen Kerosindestillats isolierten Fuchs und Schiff[5]) ein Naphthensäuregemisch von der Säurezahl 339,2, aus der sie einen Gehalt von 66,7% Nononaphthencarbonsäure (Säurezahl 329,4) und 33,2% Oktonaphthencarbonsäure (Säurezahl 358,9) berechnen, deren Äthylester in konzentriertem Zustande fruchtähnlich riechen.

---

[1]) Davidsohn, Seifensieder-Ztg. 1909, S. 1553.

[2]) Lidow, Chem. Centralblatt 1905, II, 1610.

[3]) P. M. Edm. Schmitz, Les matières grasses 1912, S. 2875; nach Petroleum 1913.

[4]) Seifensieder-Ztg. 37, 509 (1907).

[5]) Chem.-Ztg. 1895, S. 1469.

Tabelle I.

Ausgangsmaterial	% Ausbeute	Säurezahl	Zusammensetzung: Öl direkt bestimmt %	Zusammensetzung: Säure aus der Differenz %	Theoretische Säurezahl der reinen Naphthensäure
Ausgangsmaterial .	—	40,5	67,31	32,69	123,8
1. Fraktion	11,0	51,56	63,90	36,10	143,0
2. „	11,15	51,52	—	—	—
3. „	11,0	47,76	67,90	32,10	147,4
4. „	11,15	43,01	—	—	—
5. „	10,46	38,1	70,84	29,16	130,66
6. „	11,70	29,33	—	—	—
7. „	13,23	23,66	75,69	24,31	98,0
Nach Aufhören des Heizens überdest.	2,00	—	—	—	—
Rest	15,01	9,53	77,26	22,74	41,90
Verlust	2,70				
	100,00				

Tabelle II.

	Säuren: Siedepunkt	Jodzahl: Hübl	Jodzahl: Wijs	D_4^{20}	n_D^{20}
$C_6H_{11} \cdot CO_2H$	216—220°	—	—	0,9513	—
$C_7H_{13} \cdot CO_2H$	234—238°	2,93	4,06	0,9761	1,4471
$C_8H_{15} \cdot CO_2H$	248—252°	—	1,87	0,9836	1,4531
$C_9H_{17} \cdot CO_2H$	257—261°	0,886	—	0,9851	1,4598
$C_{10}H_{19} \cdot CO_2H$	263—266°	1,15	1,77	0,9876	1,4706
$C_{11}H_{21} \cdot CO_2H$	272—275°	0,687	1,79	0,9884	1,4753

	Methylester: Siedepunkt	Methylester: D_4^{20}	Methylester: n_D^{25}	Chlorid Siedepunkt	Amid Schmelzpunkt
$C_6H_{11} \cdot CO_2H$ . . .	163—166°	0,9063	1,4418	—	—
$C_7H_{13} \cdot CO_2H$ . . .	188—192°	0,9063	1,4423	194—198°	—
$C_8H_{15} \cdot CO_2H$ . . .	210—215°	0,9398	1,4430	207—210°	124—126°
$C_9H_{17} \cdot CO_2H$ . . .	223—226°	0,9409	1,4485	214—217°	102—105°
$C_{10}H_{19} \cdot CO_2H$ . . .	225—233°	0,9428	1,4497	223—226°	119—122°
$C_{11}H_{21} \cdot CO_2H$ . . .	238—241°	0,9443	1,4847	231—234°	112—114°

m) In den aus rumänischem Leuchtöl beim Raffinieren durch Laugen erhaltenen Natronabfällen (Natronseife, 0,5% des gesamten Leuchtöls), die eine dicke, zähe, rotbraun gefärbte Masse mit reichlichem Gehalt von Kohlenwasserstoffen darstellte, waren nach Frangopol[1]) Hepta-, Okto- und Nononaphthensäure nur in geringen Mengen, Deka-, Undeka- und Dodekanaphthensäure in größeren Mengen vorhanden. Die isolierten Säuren und deren Derivate hatten folgende Konstanten. (S. Tabelle II S. 34.)

B. Eigenschaften der Naphthensäuren.

Das Gemenge der Naphthensäuren, das aus der Rohsäure nach möglichster Beseitigung der indifferenten Bestandteile aus der alkalischen Lösung und Destillation der wieder in Freiheit gesetzten Säuren erhalten wird, zeigt in seinem Verhalten manche Abweichung von den vorhergehend angeführten Eigenschaften der einzelnen isolierten Bestandteile. Wenn daher die im allgemeinen von verschiedenen Seiten über die Eigenschaften der Naphthensäuren und ihrer Derivate, insbesondere die über die Salze gemachten Angaben teilweise mehr oder weniger einander widersprechen, so ist dies aus der Natur dieser wechselnd zusammengesetzten Gemische leicht erklärlich.

Charakteristisch für die Naphthensäuren, die als solche auch durch ihre Zusammensetzung nach der Formel $C_nH_{2n-2}O_2$ bei der Analyse hervortreten, ist ihre Beständigkeit gegen Brom, das nicht addiert wird, sondern höchstens bei energischerer Einwirkung unter Bromwasserstoffentwicklung substituierend wirkt. Auch die Beständigkeit gegen alkalische Permanganatlösung ist ebenso kennzeichnend. Weiter sind die Naphthensäuren an ihrer leichten Esterifizierbarkeit zu erkennen; in der Regel verraten sie aber ihren Ursprung durch den charakteristischen unangenehmen Geruch, obgleich er wohl zum größten Teil auf irgendwelchen Beimischungen beruht. (Über den Nachweis siehe Näheres im analytischen Teil.)

Obzwar die eigentlichen Naphthensäuren gesättigte Verbindungen sind, zeigen die abgeschiedenen technischen Naphthen-

[1]) Zur Kenntnis der Naphthensäuren des rumänischen Erdöls (Diss. München 1910).

säuregemische auch nach ihrer technischen Reinigung ein nicht unbeträchtliches Additionsvermögen für Jod. Für den Grad der Verunreinigung der in Freiheit gesetzten Säuren bietet dieses noch vorhandene Additionsvermögen für Jodlösung, die Jodzahl, einen Maßstab. Es wird durch die fortschreitende Reinigung in der Regel stark vermindert, ohne meistens ganz zu verschwinden. Bei den hochmolekularen Naphthensäuren, die verhältnismäßig eine höhere Jodzahl besitzen, scheint dies zum Teil auf konstitutive Eigenschaften gewisser Bestandteile des Säuregemisches zurückzuführen zu sein. Es ist natürlich nicht ausgeschlossen, daß auch bei den niedrigeren Naphthensäuren eine ganz geringe Beimischung von ungesättigten Säuren vorhanden ist, die vielleicht einen teilweise ungesättigten Kern enthalten. Bei den hochmolekularen Säuren, von deren Aufbau wir so gut wie noch nichts wissen, können sich auch vielleicht irgendwelche Seitenketten mit ungesättigten Bindungen in Verbindung mit gesättigten Polymethylenringen vorfinden. Die Frage, welche Art von Verbindungen die Träger des vorhandenen geringen oder manchmal auch bedeutenderen Additionsvermögens sind, ist also noch ganz ungelöst und kann noch ganz überraschende Resultate zutage fördern. Es sei nur daran erinnert, daß man beim Benzol die heute als Indopheninreaktion bekannte Farbenreaktion als charakteristisch für das reine Benzol ansah, bis Viktor Meyer erkannte, daß sie diesem überhaupt gar nicht zukommt, sondern einer geringen Beimischung eines fremden Körpers, den er in dem Thiophen entdeckte.

1. Einwirkung von Luft und Licht; die Polynaphthensäuren.

Ungeklärt ist noch die Frage des Verhaltens der Naphthensäuren bei der Einwirkung von Luft und Licht. Sie rufen eine weitgehende Oxydation und Dunkelfärbung hervor. Erstere erfolgt besonders bei gleichzeitiger Anwesenheit von Alkali (siehe auch S. 38). Die gemachten Beobachtungen erstrecken sich auf unraffinierte Erdöle und auf die abgeschiedenen technischen Säuregemische.

Sie dürften mit den eben besprochenen, noch unaufgeklärten hochmolekularen Bestandteilen des Säuregemisches in naher

Beziehung stehen, die einer Oxydation mit Luft bei Gegenwart von Alkali leicht zugänglich sind. Von den eigentlichen Naphthensäuren kann man nicht leicht annehmen, daß sie dabei eine Rolle spielen; denn diese Verbindungen zeichnen sich ja durch ihre große Beständigkeit, besonders auch gegen Oxydationsmittel, aus, und wenn die technisch gereinigten Naphthensäurengemische dennoch beim Aufbewahren an der Luft und im Licht sich verändern, namentlich stark nachdunkeln, so ist das wohl hauptsächlich auf noch nicht beseitigte Beimengungen fremder Verbindungen zurückzuführen.

Mit den bei der Einwirkung von Luft und Alkali in der Wärme entstehenden Oxydationsprodukten hat sich besonders Charitschkow[1]) befaßt. Er bezeichnet sie als **Polynaphthen- oder Asphaltogensäuren.** Sie enthalten stets vier Atome Sauerstoff und sind wahrscheinlich Pseudosäuren, die bei Titration sich zweibasisch erweisen, aber Esterzahlen geben, die zwei alkoholischen Hydroxylen entsprechen.

Die durch Oxydation gewonnenen Säuren besaßen D = 1,2, zersetzten sich beim Destillieren im Vakuum und konnten nicht zum Krystallisieren gebracht werden. Sie gaben die Legalsche Ketonreaktion (Rotfärbung mit Nitroprussidnatrium) und waren Reduktionsmittel. Sie waren leicht löslich in Alkohol, Benzol, Chloroform, Äther und Schwefelkohlenstoff und fast unlöslich in Petroläther und in Benzin. Sie waren durch Anwesenheit von Asphalt dunkel gefärbt, in den sie beim Stehen übergehen. Die Alkalisalze waren amorph, die Erdalkalisalze faserige Massen, die schnell amorph wurden. Die Eisen-, Nickel-, Kobalt- und Bleisalze stellten unlösliche Verbindungen dar, die blauen Kupfersalze waren in Wasser wenig löslich und im Gegensatz zu den naphthensauren Salzen ebenfalls in Kohlenwasserstoffen wenig löslich. — Die Ester waren geruchlos und ölig und konnten zur Trennung von den flüchtigeren Estern der Naphthensäuren benutzt werden.

Die aus der Erdölfraktion vom Siedepunkt 169/171° (entsprechend dem Dekanaphthen) erhaltene Polynaphthensäure besaß nach Molekulargewicht und Analyse die Zusammensetzung $C_{20}H_{25}O_4$ (diese Formel ist wegen der ungeraden Anzahl der Wasserstoffatome nicht möglich!). Mit Jodwasserstoffsäure

[1]) Charitschkow, Chem. Centralblatt 1909, I, 854; 1910, I, 1199.

wurde daraus im Rohr ein Kohlenwasserstoff erhalten. Mit Salpetersäure reagieren die Polynaphthensäuren ähnlich wie die Naphthene. Ihr Verhalten gegen Phosphorpentachlorid und gegen Acetanhydrid spricht für das Vorhandensein von noch zwei Hydroxylen in den Polynaphthensäuren.

Aus einer Naphthafraktion vom Siedepunkt 164—166° bei 753 mm, D_0^{15} 0,7800 wurde durch Behandeln mit Luft und Lauge eine zweibasische sirupöse Polynaphthensäure $C_{24}H_{34}O_4$ erhalten, die durch Kondensation dreier Moleküle Naphthensäure entstanden zu denken ist. Sie ist leicht löslich in Benzol, Toluol, Alkohol und Schwefelkohlenstoff, wenig löslich in Ligroin. Das entsprechende synthetische Heptanaphthen (Dimethylpentamethylen), aus Toluol und Jodwasserstoffsäure erhalten, liefert bei der gleichen Oxydationsweise Säuren, die sowohl Naphthen- wie Polynaphthensäuren sein müssen.

Ähnlich verlief die Oxydation einer Naphthafraktion aus Grosny von Kp. 144—146°, D 0,7650, die eventuell Trimethyl- oder Äthylmethylhexamethylen enthielt und eine Oktonaphthen entsprechende Fraktion vom Kp. 126—129°.

Auch Cymol, Cuminsäure und Menthen gaben unter gleichen Bedingungen ein Gemisch von Naphthen- und Polynaphthensäuren.

Zu den Polynaphthensäuren stehen vermutlich die Sauerstoffverbindungen in Beziehung, die nach Marcusson[1]) in fast allen Maschinenölen vorhanden sind und eine sehr große Zähigkeit besitzen, aber nur in so geringer Menge sich vorfinden, daß sie als Träger der Zähigkeit der Öle nicht in Frage kommen.

Eine künstliche Bildung von sauren Oxydationsprodukten aus Erdölbestandteilen bei der Einwirkung von Luft und Alkali in der Hitze und die Verwertung der so gewonnenen Säuren zur Herstellung von Seifen ist ausführlich zuerst in dem D. R. P. 32 705, Kl. 23, Gr. 3, von Dr. Eugen Schaal, 1884, beschrieben worden. Wegen des nahen Zusammenhanges dieses Prozesses mit den Naphthensäuren sei hier auf ihn noch etwas näher eingegangen. Nach der genannten Patentschrift geht die Bildung der Säuren bei der Behandlung von Petroleum oder der Kohlenwasserstoffe, welche bei der trockenen Destillation von Kohle, Schiefer, Torf u. a. entstehen, mit einem

[1]) J. Marcusson, Chem.-Ztg. 1913, S. 533.



Luft- oder Sauerstoffgemisch in einem Metallgefäß bei erhöhter Temperatur im Gemenge mit kaustischen oder kohlensauren Alkalien oder Erdalkalien oder sonstigen alkalisch reagierenden Stoffen vor sich. Entweder leitet man zum Beispiel einen Luftstrom in eine zum Sieden erhitzte Petroleumfraktion vom Kp. 150 bis 400°, oder saugt das Öl in Infusorienerde, die mit 20% kaustischer oder kohlensaurer Alkalien gemischt ist zu einem eben noch trockenen Pulver auf und bringt es längere Zeit in rotierenden Trommeln mit Luft in Berührung. Es tritt schon bei gewöhnlicher Temperatur Reaktion ein, besser aber bei erhöhter. — Es wird eine Nachbehandlung durch Erhitzen mit einer ungefähr 50proz. Natronlauge empfohlen.

2. Schwefelsäure und Naphthensäuren.

Die Einwirkung von Schwefelsäure, die bei der Raffination der Erdöldestillate eine wichtige Rolle spielt (vgl. S. 8), ist ebenfalls noch nicht hinreichend aufgeklärt. Bei den in dieser Richtung gemachten Beobachtungen ist bisher noch nicht genügend deutlich unterschieden zwischen den im chemischen Sinne als Naphthensäuren charakterisierten nach der allgemeinen Formel $C_nH_{2n-1} \cdot COOH$ zusammengesetzten Säuren und den schon wiederholt hervorgehobenen, chemisch noch ungeklärten, hochmolekularen Bestandteilen, die zum Teil von vornherein in den Rohölen vorhanden sind, sich aber auch erst unter dem Einfluß verschiedener Faktoren — Licht und Luft, Laugeeinwirkung, Säureeinwirkung — oder auch schon allein durch die Erhitzung bei der Destillation bilden, und die bei dem Laugungsprozeß mit den Naphthensäuren zusammen in die Lauge übergehen. Es kann sich um Kondensationsvorgänge sauerstoffhaltiger Naphthensäureabkömmlinge, um Polymerisationen von Naphthensäuren mit ungesättigten Gruppen oder andere Vorgänge handeln; häufig tritt auch eine Sulfonierung ein, die sich wesentlich auf ungesättigte Kohlenwasserstoffe erstrecken dürfte.

Mit Sicherheit kann man annehmen, daß die genannten Einflüsse sich auf die einzelnen, im reinen Zustand isolierten und charakterisierten Naphthensäuren der homologen Reihe $C_nH_{2n-2}O_2$, die, soweit sie bekannt sind, im vorhergehenden besprochen wurden, wegen ihrer großen Beständigkeit als unwirksam erweisen.

Auch Schwefelsäure ist wohl auf sie ohne Einwirkung. Es ist mit Sicherheit anzunehmen, daß die Naphthensäuren sich unverändert in Schwefelsäuren lösen und beim Verdünnen mit Wasser wenigstens zum größten Teil wieder unverändert abgeschieden werden. Die evtl. Verluste, die von der Konzentration der Schwefelsäuren sowie von der Provenienz der Naphthensäuren abhängen, stammen nach Versuchen von Budowski lediglich von den hochmolekularen Bestandteilen ab, die namentlich von den Schmierölfraktionen herrühren; sie sind es, die einem Angriff der Schwefelsäure leichter zugänglich sind.

Nach Gurwitsch lassen sich Naphthensäuren sowohl mit Benzin wie mit Schwefelsäure in jedem Verhältnis mischen. Dagegen kann aus der Lösung in Schwefelsäure nur ein Teil durch Benzin extrahiert werden, obzwar eine chemische Bindung nicht vorliegt. Für letzteren Umstand spricht, daß durch Wasser, wie schon früher bemerkt, die Naphthensäuren aus der schwefelsauren Lösung zum größten Teil unverändert ausgeschieden werden. Eine ähnliche Verteilung zwischen Benzin und Schwefelsäure wurde übrigens von Gurwitsch auch für die Valerian- und die Benzoesäure festgestellt und hier genau untersucht.

3. Die Einwirkung von Naphthensäuren auf Metalle,

die bei der technischen Verwertung der Säuren genau zu beachten ist, hängt nach Feststellungen von Budowski von dem gleichzeitigen Zutritt von Luft ab. Bei der Bestimmung aus dem Gewichtsverlust von polierten Metallplatten, die in Naphthensäure eingelegt wurden, ergab sich die Reihenfolge, daß am stärksten Blei, dann Zink, Kupfer, am wenigsten Zinn und Eisen, dagegen Aluminium überhaupt nicht angegriffen wurden. Die besondere Beständigkeit des Aluminiums ist eine längst bekannte Tatsache[1]).

Bei dem Grade der Angreifbarkeit der einzelnen Metalle spielt die Löslichkeit des entstehenden Salzes in den Naphthensäuren eine wesentliche Rolle. Versuche von Budowski, bei denen 100 g rohe Naphthensäuren von der Säurezahl 158 und der Jodzahl 14,1 drei Monate lang bei Zimmerwärme auf Metallplatten $60 \times 60 \times 6$ mm einwirkten, hatten das folgende Ergebnis:

[1]) Schirmowsky, Chem.-Ztg. 1912, Repert. S. 17.

Metall	Verlust in g für 1 kg Metall
Blei	6,10
Zink	4,68
Kupfer	0,56
Zinn	0,18
Antimon	0,11
Eisen	0,08
Aluminium	0,0

Über das Verhalten der Naphthensäure gegenüber Metalloxyden berichtet Kohen folgendes:

Die Angriffsfähigkeit der Naphthensäuren gegenüber den verschiedenen Metalloxyden bewegt sich zwischen weiten Grenzen.

Versuche, die mit einer Naphthensäure angestellt wurden, die aus sogenanntem rumänischen Marinetreiböl erhalten war, ergaben, daß die Einwirkung von Naphthensäure auf Bleioxyd von besonderer Bedeutung ist.

Beim Schütteln von Naphthensäurelösungen in Benzin mit Bleioxyd entstand nach kurzer Zeit (24 Stunden) eine mehr oder weniger dicke Gallerte, die sich in wenigen Tagen so stark verdickte, daß die Gallerte vollkommen stand. Es ist möglich, durch Zusatz von Bleioxyd zu naphthensäurehaltigen Ölen unter bestimmten Verhältnissen eine Erhöhung der Viscosität herbeizuführen, die beträchtlich ist. Allerdings sind diese so hergestellten viscosen Öle nicht unbedingt haltbar, und es wurde beobachtet, daß dieselben häufig brachen unter Abscheidung einer gallertartigen Substanz. Über die Bedingungen, unter denen ein Brechen erfolgte, wurde nichts Näheres festgestellt.

4. Antiseptische Eigenschaften der Naphthensäuren.

Die Naphthensäuren und manche ihrer Salze besitzen nach Charitschkow[1]) hervorragende antiseptische Eigenschaften. Die antiseptischen Eigenschaften werden von ihm vor allem den niederen Homologen, die pentacyclische Verbindungen sind, zugeschrieben, da Benzoesäure und Hexahydrobenzoesäure nur sehr schwache Antiseptica sind. Spalwing[2]) fand dagegen nur geringe Unterschiede in der antiseptischen Wirkung der isolierten Fraktionen. Hinsichtlich des Desinfektionsvermögens stehen an

[1]) Z. f. angew. Chemie 1899, S. 739; Chem.-Ztg., Repert. 1909, S. 391.
[2]) Chem.-Ztg., Repert. 1903, S. 197.

erster Stelle die freien Naphthensäuren, darauf folgen (nach ihrer Wirksamkeit geordnet) die Kupfer-, Eisen-, Zink- und Aluminiumsalze. 1% freier Säure oder ihrer Salze genügen, um der Einwirkung der niedrigsten Organismen aller Art, wie Bakterien, Pilze und Schimmel, vorzubeugen.

Nach Spalwing wirken die Naphthensäuren in der Konzentration 1 : 100 ebenso stark auf pathogene Bakterien ein wie 3prozentige Carbolsäure. Staphylococcus pyogenes aur., flav. und alb. werden von einer 1proz. Naphthensäureemulsion in weniger als 30 Minuten abgetötet. Während Cholera asiatica bereits von 1% vernichtet wird, wirken auf Typhus und Coli communis 10% nur schwach ein. Umgekehrt wirken die Natriumsalze, die im allgemeinen eine geringere Wirkung wie die freien Säuren haben, stärker auf die beiden letztgenannten Bakteriumarten (über die Verwendung der Naphthensäuren als Antiseptica S. 95).

5. Giftigkeit der Naphthensäuren.

Die Naphthensäuren haben sich nach Untersuchungen von Kupzis[1]) als stark toxisch für Fische und Fischlaich erwiesen und spielen daher wohl eine wesentliche Rolle bei der beobachteten stark schädigenden Wirkung, die der Transport des Bakuer Erdöls in Holzbarken auf den Fischreichtum der Wolga ausgeübt hat. Vergleichende Versuche zeigten u. a., daß das erheblich giftig wirkende Rohöl und der Masut (die Destillationsrückstände) nach dem Ausziehen mit Alkalilauge ungiftig geworden sind. Die Giftwirkung ist daher den vorhandenen Naphthensäuren zuzuschreiben. Die Naphthensäuren stellen auch ein spezifisches Gift für Katzen dar, während sie für Hunde und Meerschweinchen nahezu ungiftig sind. Giftig erwiesen sich auch die sauren Bestandteile, die sich aus dem Erdöl bei fortgesetzter Lufteinwirkung bilden. Daß diese Oxydationsprodukte nichts mit den eigentlichen Naphthensäuren zu tun haben, ist schon früher betont worden.

6. Viskosität der Naphthensäuren.

Über die Viscosität der Naphthensäuren und der zugehörigen Erdöldestillate macht Pyhälä folgende Angaben.

[1]) J. Kupzis, Pharmaz. Zentralhalle **43**, 217; Chem. Zentralblatt 1902, I, 1171.

Eine aus einem Leichtöl ausgezogene Naphthensäure — spez. Gew. 0,965, Säurezahl 255, Jodzahl 0,9, Schwefelgehalt 0,3% — besaß bei 30° 4,23° Engler, das zugehörige Kerosin 1,08° Engler.

Eine Naphthensäure aus einem Zylinderöl — spez. Gew. 0,9294, Säurezahl 32,6, Jodzahl 11,36 — hatte bei 40° 46,7° Engler, das zugehörige Zylinderöl 33,3° Engler. Die Viscosität der technischen Naphthensäuren ist demnach ziemlich hoch im Vergleich mit den Erdöldestillaten, aus denen sie gewonnen sind. Diese Feststellung stimmt überein mit der oben mitgeteilten Beobachtung von Marcusson über sauerstoffhaltige, hochviscose Verbindungen in Maschinenölen (siehe S. 38). Weitere Parallelwerte der Viscosität von Naphthensäuren aus technischen Destillaten und letzteren selbst sind in der Tabelle S. 30 zusammengestellt. Für die dort mit den in Klammern gesetzten römischen Zahlen I—VI bezeichneten Naphthensäuren sowie für zwei bei der Raffination von Destillaten gewonnenen Sulfonsäuren[1]), die nachstehend mit Säure VII und Säure VIII bezeichnet sind, wurden von Pyhälä die Viscositätswerte auch bei verschiedenen Temperaturen ermittelt[2]). Die gefundenen Werte sind in untenstehender Tabelle wiedergegeben.

Säure VII = Sulfosäure aus Spindelöl D 0,9507 bei 15/15°, Säurezahl 23,5, Jodzahl 9,8, Schwefelgehalt 1,34%.
Säure VIII = Sulfosäure aus Maschinenöl D 0,9407 bei 15/15°, Säurezahl 23,5, Jodzahl 11,59.

Viskosität von Naphthensäuren bei verschiedenen Temperaturen in Englergraden nach Pyhälä.

Viskositäten	30°	40°	50°	60°	70°	80°	90°	100°
Säure I . . .	4,23	2,97	2,26	1,91	1,66	1,51	1,41	1,21
„ II . . .	15,00	8,94	5,50	3,74	2,72	2,14	1,82	1,57
„ III . . .	18,96	10,69	6,23	4,12	2,83	2,24	1,87	1,67
„ IV . . .	34,76	18,40	10,11	6,21	4,25	3,04	2,36	1,95
„ V . . .	47,71	24,27	13,33	8,14	5,19	3,54	2,69	2,10
„ VI . . .	97,92	46,70	23,80	13,36	8,09	5,22	3,67	2,72
„ VII . . .	—	15,26	9,05	5,85	4,00	2,90	2,88	2,26
„ VIII . . .	—	29,33	15,94	9,80	6,29	4,35	3,06	2,40

Über Viscosität vgl. ferner S. 27, 30 f.

[1]) Pyhälä, Petroleum 9, 1373 (1913).
[2]) Pyhälä, Chem.-Ztg. 1912, S. 869.

An der optischen Aktivität des Erdöls sind die Naphthensäuren nicht beteiligt[1]). Bekanntlich hat man diese hauptsächlich auf die optische Aktivität des Cholesterins zurückgeführt, dessen Anwesenheit im Erdöl eine wesentliche Stütze für die Ansicht seiner Entstehung aus tierischen Fettresten ist; denn diese enthalten regelmäßig Cholesterin.

Eine Absorption der Naphthensäuren durch Fullererde ist von Gurwitsch[2]) festgestellt worden. Er fand, daß Naphthensäuren bei der Filtration durch Fullererde bis über 6% derart irreversibel absorbiert werden, daß die absorbierten Teile mit Benzin fast nicht mehr aus dem Filtermaterial herausgelöst werden können. Es gelingt dies aber leicht mit Äther und Benzol. Der Absorptionsvorgang kann als eine Art Ausflockung eines Kolloids angesehen werden. Wahrscheinlich spielen auch bei diesen Absorptionserscheinungen die noch ungeklärten hochmolekularen Verbindungen eine aktive Rolle.

7. Salze der Naphthensäuren[3]).

Unter den Salzen der Naphthensäuren beanspruchen die Alkalisalze das stärkste Interesse. Die Gewinnung der Naphthensäuren erfolgt in der Regel durch ihre Absonderung als Natronsalze durch den Laugungsprozeß bei der Raffination der Erdöle. Auf die verschiedene Löslichkeit der Alkalisalze der niedrig siedenden, mit Wasserdampf leichter flüchtigen Naphthensäuren und die geringere Löslichkeit der aus den Schmierölen stammenden Natronsalze ist schon hingewiesen worden. Zu beachten ist auch die Löslichkeit der Alkalisalze in den freien Naphthensäuren, derzufolge die durch Ansäuern abgeschiedenen Naphthensäuren leicht einen Gehalt an Alkali zeigen.

Auch die anderen Salze, namentlich die Schwermetallsalze, besitzen ein auffällig großes Lösungsvermögen in der freien Naphthensäure, außerdem in Benzin und anderen Kohlenwasserstoffen.

a) Eine genauere Untersuchung über das Verhalten der naphthensauren Alkalisalze beim Aussalzen mit Koch-

[1]) Albrecht, Diss. Karlsruhe 1907, S. 82, 83; Chem. Rev. d. Fett- und Harzindustrie 18, 152 (1911).

[2]) Gurwitsch, Petroleum 8, 65 (1912); Chem. Zentralblatt 1912, II, 1712; Z. phys. Chemie 87, 233/32 (1914).

[3]) Über Salze der Naphthensäuren vgl. noch S. 46, 98. Über Salze der Polynaphthensäuren S. 37.

salz hat I. Davidsohn[1]) angestellt, der feststellte, daß sie noch schwerer aussalzbar seien, als die unter den Fettsäureseifen am schwersten aussalzbaren Natronseifen des Cocos- und Palmkernöls. Er sowohl wie auch Kolbe[2]) fanden die naphthensauren Natronseifen als vorzüglich schäumend.

b) Nach Untersuchungen Davidsohns über die Aussalzbarkeit und den Dissoziationsgrad der Natronseifen werden 10 proz. Lösungen von Cocosnuß-, von Palmkernöl und von Naphthenseifen bei 70—80°, bei Zugabe von gesättigter Kochsalzlösung durch folgende Konzentrationen von Kochsalz ausgesalzen:

Cocosnußölseife bei 13,1% NaCl.
Palmkernölseife „ 10,9% NaCl.
Naphthenseife „ 20,9% NaCl.

Das naphthensaure Natron war also noch viel schwerer aussalzbar als die am schwersten aussalzbaren Fettsäureseifen. Für die übrigen Fettsäuren sind nur 5—7% Kochsalz nötig.

Parallel mit der schweren Aussalzbarkeit geht auch die geringere Dissoziation dieser Seifen. Nach den Bestimmungen Davidsohns spaltete die Cocosseife 25,6%, Palmkernölseife 18,6%, naphthensaures Natron aber nur 4% seines Natrongehaltes als Natronhydrat ab. Nach Stiepel spaltet dagegen Talgseife 52,5% Natron ab. Die von Davidsohn mitgeteilten Werte sind folgende:

Seife	Natriumgehalt %	Säurezahl der Fettsäure	1 g Seife hat Na abgespalten g	Verhältnis des Natriumgehaltes der ursprünglichen Seife zur dissoziierten.
Cocosölseife . .	9,95	267,7	0,0255	1 : 0,744
Palmkernölseife .	9,41	251,7	0,0175	1 : 0,814
Naphthenseife .	9,24	246,7	0,0037	1 : 0,960

Ein weiterer Maßstab für den Grad der Dissoziation ist die zu ihrer Zurückdrängung erforderliche Alkoholmenge, die an dem Farbenumschlag der mit Phenolphthalein versetzten wässerigen Seifenlösung zu erkennen ist.

[1]) J. Davidsohn, Z. angew. Chemie **27**, 1 (1914).
[2]) E. A. Kolbe, Seifensieder-Ztg. **44**, 377 (1917).

Bei einer Lösung von 0,5 g Natronseife in 250 ccm Wasser wurde der Farbenumschlag bewirkt

bei der	Talgseife	mit	64	ccm	absolutem Alkohol
„ „	Palmkernseife	„	45	„	„ „
„ „	Cocosölseife	„	33	„	„ „
„ „	Naphthenseife	„	25	„	„ „

c) Mit den am wenigsten hydrolytisch gespaltenen Seifen aus Cocosöl und Palmkernöl teilt die Naphthenseife ihre große Schaumkraft und ihr gutes Waschvermögen. Dank der geringen hydrolytischen Spaltung ist die Naphthenseife ein sehr mildes Waschmittel und ist für besondere Zwecke in der Textilindustrie, z. B. in der Seidenfärberei, sehr brauchbar.

Am meisten Verwendung haben die Naphthensäuren bisher besonders während des Krieges zur Herstellung sogenannter wasserlöslicher Öle, als Emulgierungsmittel, namentlich für die Gewinnung von Bohrölen gefunden.

d) Die Salze der Naphthensäuren sind amorph und daher wenig charakteristisch. Die Angaben über ihre Eigenschaften schwanken einigermaßen. Nach Charitschkow sind die Salze der Naphthensäuren[1]) mit Ausnahme des Calciumsalzes, das als faserige Masse erhalten wurde, sämtlich amorph. Alkali- und Silbersalze sind in Kohlenwasserstoffen unlöslich; die ersteren in Wasser leicht, letzteres darin sehr wenig löslich. Die Erdalkalisalze sind in Wasser etwas, in Kohlenwasserstoffen wenig oder unlöslich. (Vgl. dagegen die Herstellung flüssiger Schmiermittel mittels naphthensaurem Kalk S. 98.) Die Salze der Schwermetalle und des Aluminiums sind in Wasser sehr wenig löslich, dagegen in Kohlenwasserstoffen löslich. Am besten lösen sich das Eisen- und das Kupfersalz, das Zinksalz löst sich im Verhältnis 5 : 100. Die reinweißen Zink-, Blei- und Quecksilbersalze erteilen der Benzinlösung eine gelbe Färbung. Es scheint eine Molekularverbindung zwischen Salz und Kohlenwasserstoff vorzuliegen, denn die letzten Reste von Benzin, Ligroin und Petroläther lassen sich aus dem Salz nur mit großer Schwierigkeit verjagen. (Vgl. S. 31, Verbindung von Naphthensäuren aus Schmierölen mit ungesättigten Kohlenwasserstoffen.)

[1]) Charitschkow, Journ. russ. phys.-chem. Ges. 29, 691/96.

Neutrale Alkalisalze sind in Erdöldestillaten sehr wenig löslich; in 1 Liter Kerosin wurden nach der Bestimmung von Tiedemann[1]) nur 0,293 g wasserfreie Kerosinnaphthenseife gelöst. Saure Seifen werden dagegen in sehr großen Mengen von Erdöldestillaten aufgenommen.

e) Nach N. Cherchewsky[2]) stellt man die verschiedenen Salze der Naphthensäuren am einfachsten durch Wechselwirkung einer Lösung der Säure in der berechneten Menge Alkalilauge mit der Lösung des betreffenden Erdalkali-, Schwermetall- oder Aluminiumsalzes her. Die beiden letzten Salzarten kann man dann einfach dadurch gewinnen, daß man die erhaltenen feuchten Niederschläge mit Benzin behandelt, welches die Salze auflöst, während sich das Wasser unterhalb der Benzinlösung abscheidet. Das Calciumsalz ist in Mineralölen wenig löslich, leichter jedoch in Oliven-, Sesam- und anderen vegetabilischen Ölen, und in diesen Mischungen wahrscheinlich auch in Mineralölen. Die aus Petrolätherlösung durch Verjagen des Lösungsmittels abgeschiedene naphthensaure Tonerde bildet eine mehr oder minder plastische, undurchsichtige Masse, die hartnäckig Reste von Petroläther zurückhält. Versetzt man die Petrolätherlösung mit 95proz. Alkohol und destilliert bei 55—65° einen Teil des Petroläthers und Alkohols ab, so scheidet sich die Tonerdeverbindung als gequollene, milchweiße Masse aus, die zu einem gelatinösen, durchsichtigen und spröden Körper eintrocknet. Die naphthensaure Tonerde ist leicht löslich in Äther, Benzin, Terpentinöl und dergleichen. Die Eigenschaft, Benzin und Benzol selbst in verdünnten Lösungen stark zu gelatinieren, kommt auch dem naphthensauren Mangan zu.

Naphthensaures Blei löst sich sehr leicht in erwärmtem Öl.

Naphthensaures Kupfer ist frisch gefällt hellgrün, in Berührung mit Luft wird es dunkelgrün. Es löst sich in den in der Malerei, Lackfabrikation und Druckerei verwendeten Ölen. — Durch Fällen einer Lösung von naphthensaurem Alkali mit einer schwefelsauren Kupferoxydammoniaklösung erhält man naphthensaures Kupferoxydammoniak von hellbrauner

---

[1]) Gurwitsch, Wissenschaftliche Grundlagen der Erdölbearbeitung, S. 60.

[2]) Cherchewsky, Acides du naphte (Paris 1910); vgl. Seifensieder-Ztg. 38, 765 (1911).

Farbe, von der Konsistenz eines Kittes, der sich allmählich in das grüne Kupfersalz verwandelt.

Naphthensaures Kupfer wird in Benzol- und Benzinlösungen nach Charitschkow[1]) von Zink und Eisen nicht niedergeschlagen, während auf Zusatz von Natrium Kupferoxydul ausfällt.

Das naphthensaure Chromoxyd wird wie das Aluminiumsalz bereitet.

Das naphthensaure Eisen, aus einem Ferrosalz hergestellt, läßt sich durch Benzin in Lösung bringen und so entwässern.

Bei der Verwendung von Ferrisalzen erhält man naphthensaures Eisenoxyd. Zu seiner Darstellung kann man die Raffinationssäure benutzen, indem man Eisen darin auflöst und darauf durch Lufteinblasen oxydiert. Das naphthensaure Eisenoxydul ist hellgrün, aber nur wenig beständig, es wird bald schmutzig dunkelgrün, dann dunkelbraun, verliert seine klebende Beschaffenheit und nimmt Kittkonsistenz an. Zum Schluß geht es in eine kompakte braune Masse über. Für technische Zwecke läßt sich eine Lösung des naphthensauren Eisens in einfacher Weise so bereiten, daß man nach Mischen der wässerigen Lösungen des naphthensauren Natriums und des Eisensalzes zu der entstandenen Fällung Benzin oder Benzol hinzufügt und das Gemisch kräftig durchrührt. Nach etwa 5 Minuten langem Rühren ist Lösung des Niederschlages erzielt und die beiden Schichten lassen sich trennen.

Die Umsetzung von naphthensaurem Natrium, das aus den Abfallaugen eines raffinierten Destillats gewonnen wurde, und Ferrosulfat (I) und die Umwandlung des entstandenen naphthensulfosauren Natriums in eine Ferriverbindung (II) werden von Pyhälä, der bei dieser Reaktion das Vorhandensein von Naphthensulfosäure (vgl. S. 101) annimmt und dies auch durch den Eisengehalt (12,02% Fe) der zuerst gebildeten Eisenoxydulverbindung wahrscheinlich macht, durch die nachstehenden Formeln wiedergegeben.

$$\text{I.}\ 2(C_nH_{2n\ 4}O_2 \cdot SO_3Na_2) + FeSO_4 + 2\,H_2O =$$

$$\left.\begin{matrix}(C_nH_{2n-3} \cdot SO_3)\\(C_nH_{2n-3} \cdot SO_3)\end{matrix}\right\rangle \overset{II}{Fe} + Na_2SO_4 + 2\,NaOH$$

[1]) Chem. Rev. d. Fett- u. Harzindustrie 1912, S. 8.



$$\text{II.}\ \begin{matrix}(C_nH_{2n-3}O_2 \cdot SO_3)\\(C_nH_{2n-4}O_2 \cdot SO_3)\end{matrix}\!\!>\overset{III}{Fe}-O-$$

Für das direkt aus den abgezogenen, neutralen Seifenlösungen hergestellte Salz, für das analytisch ein Gehalt von 16,30% Fe ermittelt wurde, wird nach seiner Oxydation nachstehende Formel aufgestellt:

$$\begin{matrix}(C_nH_{2n-2}O_2)\\(C_nH_{2n-3}O_2)\end{matrix}\!\!>\overset{III}{Fe}-O- .$$

f) Das Calciumsalz der Naphthensäure ist nach den Angaben von verschiedenen Seiten in heißem Wasser schwerer als in kaltem, aber dennoch im ersteren nicht unerheblich löslich. Das Magnesiumsalz zeigt diese abnormen Lösungsverhältnisse nicht.

Auch ein Titansalz ist beschrieben, das zu Beizzwecken in der Färberei empfohlen wird[1]).

Während sonst meist die schäumende Kraft der naphthensauren Natriumseifen betont wird, wird ebendort das naphthensaure Natrium als eine gelblich-weiße, seifenähnliche Masse beschrieben, die nicht schäumt.

g) Das Verhalten der naphthensauren Schwermetallsalze ist verschiedentlich zu analytischen Reaktionen benutzt worden. Darüber und über die sich dabei ergebenden Widersprüche s. S. 70 ff.

h) Seifen der Naphthensäuren erhöhen die elektrische Leitfähigkeit schwerer Erdölkohlenwasserstoffe erheblich, während äquivalente Mengen freier Naphthensäuren dies nur in geringem Grade bewirken[2]). Vielleicht deutet das darauf hin, daß die Naphthensäuren im freien Zustande doch nicht eigentliche Säuren, sondern Pseudosäuren sind. Es kann aber auch damit zusammenhängen, daß die Erdölkohlenwasserstoffe auf die Säuren nicht dissoziierend wirken.

---

[1]) Radcliff, Pollit, Journ. Soc. of Dyers and Col. **32**, 160/66 (1916); nach Seifensieder-Ztg. **44**, 76 (1917).

[2]) D. Holde, Ber. d. Dtsch. Chem. Ges. **48**, 14/19 (1915); vgl. auch D. R. P. 261 070, Kl. 23c, Gr. 1 (Ubbelohde S. 98).

i) Trockene Destillation der entwässerten Natrium- und Kalkseifen führt nach Wischin[1]) zu Ketonen von angenehmem Geruch, während Destillation der Säuren mit Kalk- oder Barytsalzen zu Kohlenwasserstoffen führt. Krämer und Böttcher[2]) erhielten bei der Destillation von Kalksalzen mit Natronkalk statt der erwarteten Naphthene wasserstoffärmere Kohlenwasserstoffe von stark ungesättigtem Charakter. Nach Charitschkow erfolgt die Zersetzung der Natron- und Kalksalze der Naphthensäuren schon bei verhältnismäßig niederer Temperatur, wobei das Gas aus den Kalksalzen an ungesättigten Kohlenwasserstoffen reicher ist und folglich eine größere Leuchtkraft besitzt; die Leuchtkraft nähert sich der von Leuchtgas aus guten Steinkohlen.

8. Ester und andere organische Derivate der Naphthensäuren.

Ester der Naphthensäuren: Über Methylester und einige Äthylester ist im vorhergehenden berichtet.

Glycerinester der Naphthensäure: Sie werden durch $1^1/_2$ bis 2 stündiges Erhitzen von drei Molekülen Naphthensäuren mit einem Molekül Glycerin auf 250° erhalten. Zur Herstellung von 100 kg wurden 100 kg Säure (D^{15} 0,9585, Säurezahl 247,8) mit 16,85 kg 80 proz. Laugenglycerin erhitzt. Es destillierten 5,7 kg Naphthenkohlenwasserstoffe (spez. Gew. 0,8515 bei 15°), 9,8 kg Konstitutionswasser und das vorher schon in der Säure vorhandene Wasser über. Ein über 250° siedender Teil der Kohlenwasserstoffe (spez. Gew. 0,988) bleibt als Verunreinigung zurück.

Das Glycerid besitzt $D^{15} = 1{,}0295$; sein Ausdehnungskoeffizient für 1° beträgt 0,0008276, die Refraktion bei 15° = 1,4881, bei 25° = 1,4847, bei 40° = 1,4781. Die im Englerapparat bestimmte Zähigkeit war bei 35° 56,1, bei 50° 18,4 und bei 100° 2,6. Die Kapillarität, gemessen durch die Tränkungsdauer eines Cavalschen Dochtes ergab für diese 21 Stunden 30 Minuten.

Die chemischen Konstanten waren: Verseifungszahl 241, Jodzahl 1,8[3]). Ein anderes von Charitschkow[4]) in analoger Weise

[1]) Wischin, Petroleum 1908, S. 1062.
[2]) Ber. d. Dtsch. Chem. Ges. 1887, S. 598.
[3]) Cherchewsky, Seifensieder-Ztg. 1911, S. 852.
[4]) Petroleum 3, 102.

dargestelltes Glycerid hatte folgende Konstanten: D_{15}^{15} 1,008, Verseifungszahl 180, Jodzahl 1,1.

Die Amide (durchweg gut aus heißem Wasser, Benzol, Aceton usw. krystallisierende Körper), die Chloride (gelbliche leichtflüssige, ohne Zersetzung zwischen 200—260° siedende Substanzen, die durch mehrstündiges Erhitzen mit PCl_3 auf dem Wasserbade stets in sehr guter Ausbeute erhalten werden) und einzelne andere Derivate isolierter Naphthensäuren sind bei der Beschreibung der letzteren bereits angeführt worden (s. S. 23ff).

Anzufügen ist, daß die Säurechloride mit Aluminiumchlorid oder Eisenfeilen, Zinkstaub usw. unter Abspaltung von Salzsäure Terpene geben, während Reduktion von Chloriden und Amiden mit Natrium zu Alkoholen und Aldehyden führt[1]).

C. Die Konstitution der Naphthensäuren.

Die große Resistenz der niedrigen Naphthensäuren gegen Oxydationsmittel, die es bisher verhinderte, ihren allmählichen oxydativen Abbau zu erzielen — eine Methode, die in anderen Fällen bei alicyclischen Verbindungen zu den besten Erfolgen geführt hat — ist die Ursache, daß unsere Kenntnis von der Konstitution der Naphthensäuren eine noch sehr wesentliche Lücke aufweist. Das Vorliegen eines Polymethylenringes ist wegen der gesättigten Natur dieser den Ölsäuren isomeren Säuren wohl kaum zu bezweifeln. Die vollständige Sättigung des Moleküls ist am besten aus der Beständigkeit gegen Brom zu erkennen, das von den Naphthensäuren nicht addiert wird, beim Erhitzen tritt nur unter Bromwasserstoffentwicklung Substitution ein. Ebenso ist die Beständigkeit gegen alkalische Permanganatlösung ein wesentliches Kriterium für den gesättigten Charakter der Naphthensäuren. Zu seiner Erklärung bleibt nur die Annahme eines Polymethylenringes übrig. Über die Zahl der Kohlenstoffe, welche in diesem ringförmigen Polymethylenkern enthalten sind, herrscht aber noch keine Sicherheit. Ebensowenig ist etwas Näheres über die Zahl, die Natur und die Verteilung der Seitenketten bekannt. Man ist hier zum großen Teil auf Analogieschlüsse angewiesen, die darauf sich

[1]) Wischin, Petroleum 1908, S. 1062.

gründen, daß unter den Naphthenen des Erdöls das Vorkommen von Pentamethylenderivaten und von Hexamethylenderivaten sicher nachgewiesen wurde, und daß sehr wahrscheinlich die niederen Naphthensäuren, die sich zusammen mit den Naphthenen im Erdöl vorfinden, mit ihnen auch genetisch zusammenhängen und deshalb auch gleichartige gesättigte Ringbildungen enthalten dürften.

Bei der Erforschung der Konstitution der Naphthensäuren handelt es sich vorderhand hauptsächlich um zwei Fragen: Erstens kommt die Atomgruppe in Betracht, welche die Trägerin der Säurenatur ist; zweitens bleibt der mit ihr verbundene Rest des Moleküles — besonders in Anbetracht seiner Isomerie mit den ungesättigten Fettsäuren — aufzuklären, aus dem sich die übrigen allgemeinen Eigenschaften der Naphthensäuren, vor allem ihre gesättigte Natur und ihre große Beständigkeit gegen Oxydationseinwirkungen ableiten.

1. Nachweis der Carboxylgruppe.

Der Nachweis, daß die Naphthensäuren eine Carboxylgruppe enthalten, ist durch die Darstellung von Säurechloriden aus ihnen, deren Überführung in Amide und die Bildung von um ein Kohlenstoffatom ärmeren Aminen aus letzteren nach der bekannten Hofmannschen Reaktion mit Brom und Kalilauge für die niedrigen Glieder der Naphthensäuren mit Sicherheit erbracht worden. Eine nachhaltige Bestätigung findet diese Ansicht durch die Reduktion der Säure $C_8H_{14}O_2$ mit Jod und Phosphor zum Kohlenwasserstoff C_8H_{16}, der als ein Octonaphthen von gesättigter Natur sich erwies[1]. Auch die Reduktion eines Naphthencarbonsäureesters $C_7H_{13} \cdot COOCH_3$ zu dem Alkohol $C_8H_{15} \cdot OH$ nach der Methode von Bouveault und Blanc ist durchgeführt worden[2] und bildet eine weitere Stütze für die Annahme einer Carboxylgruppe in den untersuchten Naphthensäuren.

Weiter kann dafür auch die Bildung des Nitrils $C_{12}H_{23} \cdot CN$ aus der Dodecanaphthencarbonsäure $C_{12}H_{23} \cdot COOH$ (siehe S. 28) und dessen Reduktion zum Amin $C_{12}H_{23} \cdot CH_2NH_2$ hingewiesen werden. (Über einen Versuch, die Carboxylgruppe in einer Naph-

[1]) Aschan, Ber. d. Dtsch. Chem. Ges. 24, 2718 (1891).

[2]) J. Petrow, Chem. Zentralblatt 1912, I, 1002 (vgl. S. 29).



thensäure durch Erhitzen mit Natronkalk abzuspalten, siehe Seite 50.)

Für die von anderer Seite entwickelte Annahme, daß in den Naphthensäuren Lactoalkohole etwa der Formel

$$\left.\begin{matrix}CH_2\\ |\\ CH_2\end{matrix}\right\rangle CH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH \begin{matrix} \diagup CH_2 \diagdown \\ \diagdown\ O\ \diagup \end{matrix} CH_2 \cdot OH$$

vorlägen, ist kein stichhaltiger Beweis zu erbringen. Früher ist bereits auf die Annahme Bruhns hingewiesen worden, der mit seinen rein spekulativen Ausführungen eine Brücke zwischen der Auffassung der Naphthensäuren als Carboxylsäuren und als Lactoalkohole zu schlagen versuchte. (Siehe Seite 7.) Gegen diese von Zaloziecki[1]) entwickelte Formulierung macht Aschan überzeugend geltend[2]), daß ein Lactoalkohol obiger Formel gleich anderen Oxyden der Fettreihe ziemlich leicht, schon bei gewöhnlicher Temperatur, Chlorwasserstoff unter Spaltung der Oxydbindung aufnehmen müßte. Die niedrigen Naphthensäuren reagieren aber damit selbst nicht beim Erhitzen auf 250°. Auch ihre völlige Beständigkeit gegen Kaliumpermanganat widerspricht der angenommenen Alkoholnatur. Ferner konnte Aschan[3]) bei einem sorgfältig ausgeführten Oxydationsversuch mit reiner Heptanaphthencarbonsäure mittels Bichromat und Schwefelsäure als Hauptreaktionsprodukt nur Essigsäure neben geringen Mengen Bernsteinsäure, Oxalsäure und einer leicht löslichen, nicht krystallisierbaren und identifizierbaren Säure auffinden. Außer diesen Produkten einer sehr weitgehenden Oxydation wurde nur noch eine bedeutende Menge unangegriffen gebliebenes, unverändertes Ausgangsmaterial festgestellt.

Dieses Ergebnis steht in starkem Widerspruch zu den Feststellungen Zalozieckis, der bei der Oxydation mit Bichromat und Schwefelsäure reichliche Bildung höherer Fettsäuren gefunden haben wollte und diesen Befund als weitere Stütze für die Lactoalkoholformel der Naphthensäuren anführt[4]). Aber auch die dafür ins Feld geführte Bildung von Jodiden, die aus den Naph-

[1]) Zaloziecki, Ber. d. Dtsch. Chem. Ges. **24**, 1108 (1891).
[2]) Aschan, Ber. d. Dtsch. Chem. Ges. **25**, 3667 (1892).
[3]) Aschan, Ber. d. Dtsch. Chem. Ges. **25**, 3666 (1892).
[4]) Zaloziecki, Chem.-Ztg. 1902, S. 906.

thensäuren beim Erhitzen mit Jod und rotem Phosphor vonstatten gehen soll, ist keineswegs ein zwingender Beweis für das Vorliegen einer alkoholischen Hydroxylgruppe. Denn bei dieser nur für einen einzigen Fall beobachteten Bildung konnte es sich wohl auch um die Bildung eines Säurejodids handeln[1]). Von anderer Seite konnte im übrigen ein solches Jodid nicht erhalten werden[2]).

Sicher ganz irrig ist aber, worauf hier besonders aufmerksam gemacht werden soll, die von Zaloziecki weiter gemachte Angabe[3]) über das Verhalten der Naphthensäuren zu konzentrierter Schwefelsäure, aus dem ebenfalls auf die Alkoholnatur der ersteren geschlossen werden sollte.

Es handelt sich um zwei Versuche, bei denen der „Decylenlactoalkohol" $C_{10}H_{18}O_2$ mit der gleichen bzw. mit der halben molekularen Menge konzentrierter Schwefelsäure erhitzt wurde und im ersteren Falle einen ungesättigten Kohlenwasserstoff, in dem anderen einen Äther lieferte. Zaloziecki beobachtete bei diesen Versuchen, daß die Naphthensäure leicht in kalter konzentrierter Schwefelsäure in Lösung ging, aus der sie durch Wasser zum größten Teil wieder unverändert ausgeschieden wird. Die leichte Löslichkeit wird von Zaloziecki als ein Vorgang angesehen, bei dem es zu der den Alkoholen eigentümlichen Bildung von Alkylschwefelsäuren komme. Das Vorliegen solcher Alkylschwefelsäuren sollte in diesem Falle durch ihre weitere Umgestaltung in Kohlenwasserstoffe und Sauerstoffäther beim Erhitzen deutlich hervortreten, da den Alkylschwefelsäuren ein solches Verhalten allgemein ist.

Diese Vorgänge sind von dem Autor durch folgende Gleichungen und Formeln interpretiert worden[4]):

$$\text{I.}\quad SO_2 - O - \begin{array}{c} \diagup CH_2 \diagdown \\ CH \qquad\quad \\ \diagdown\ O\ \diagup \end{array} CH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 - CH \begin{array}{l} \diagup CH_2 \\ \quad | \\ \diagdown CH_2 \end{array}$$

$$= O + H_2SO_4 + \begin{array}{c} CH \\ \| \\ CH \end{array} \!\!> CH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH \begin{array}{l} \diagup CH_2 \\ \quad | \\ \diagdown CH_2 \end{array} .$$

---

[1]) Aschan, l. c.

[2]) G. von Kozicki, St. von Pilat, Petroleum 11, 310 (1916).

[3]) Zaloziecki, Ber. d. Dtsch. Chem. Ges. 24, 1812 (1894).

[4]) Zaloziecki, l. c. S. 1813.

$$\text{II.}\quad \begin{array}{l} CH_2 \\ | \\ CH_2 \end{array} \!\!>CH \cdot (CH_2)_4 - \overset{\displaystyle CH_2}{CH} \Big| \quad \begin{array}{c} CH \\ | \\ CH - O - CH \end{array} \!\!>CH \cdot (CH_2)_4 \cdot \overset{\displaystyle CH_2}{CH}\Big| \; .$$

Eine Erklärung, wie man sich diese kurzerhand angenommene Abspaltung des ringschließenden Sauerstoffatoms aus dem Lactoalkohol vorstellen soll, für die unseres Wissens noch bis heute jede Analogie fehlt, gibt der Autor nicht, und sie würde sich auch schwerlich finden lassen. Viel einfacher erklärt sich seine Beobachtung daraus, daß es sich bei den von ihm erhaltenen Reaktionsprodukten gar nicht um die Einwirkungsprodukte der Schwefelsäure auf die Naphthensäuren selbst, sondern auf ihnen beigemischte fremde Körper handelt, vielleicht ungesättigte Verbindungen, die durch die Schwefelsäure sulfoniert wurden. Dafür spricht schon deutlich einerseits die geringe Ausbeute, die nach den Angaben des Autors selbst von ihm erhalten wurde; andererseits liegt es nahe, anzunehmen, daß die von dem Verfasser ausgeführte Fraktionierung der Ester und der Säuren bei ihrer Isolierung keineswegs hingereicht hat, um sie genügend von allen von vornherein beigemischten Fremdkörpern zu befreien.

Unter dieser Annahme ist es belanglos, daß bei der Berechnung der Elementarzusammensetzung des aus der Säure $C_{10}H_{18}O_2$ erhaltenen Äthers $C_{20}H_{34}O$ (nicht wie es durch einen Druckfehler heißt $C_{20}H_{38}O$) nach der Formel II dem Autor ein kleiner Rechenfehler unterlief, indem er den dafür berechneten Kohlenstoff zu 82,19% und den Wasserstoff zu 12,33%, statt zu 82,7% bzw. 11,7% angibt. Immerhin wird dadurch die Differenz mit den gefundenen Werten (C 81,75% und H 12,77%) noch um etwas vergrößert.

Der Streit um die Natur der Säuregruppe in den Naphthensäuren hat seinen eigentlichen Grund wohl darin, daß die sauren Eigenschaften der verschiedenen Naphthensäuren je nach der Größe ihres Moleküls, die in sehr weiten Grenzen schwankt, recht verschieden stark ausgeprägt sind, ganz ähnlich wie auch bei den homologen aliphatischen Reihen. Auch hier hat man schon lange die starre Strukturformel der Carbonsäuren $R \cdot C\!\!\begin{array}{l}\diagup\!\!\!\!\diagup O \\ \diagdown O \cdot H\end{array}$ als nicht hinreichend angesehen, um z. B. die Ionisation der von den Säuren sich ableitenden Salze erklären zu können. Letztere

besitzen nach der üblichen Strukturformel dieselbe Konstitution wie die völlig nicht-ionisierten Säureester, während die Säuren selbst auch einen verschiedenen Grad elektrischer Leitfähigkeit besitzen, wie sich in ihren Dielektrizitätskonstanten zeigt. Es ist also ein allgemein vorhandenes Bedürfnis, diese Seite der Konstitution der organischen Carbonsäuren zu revidieren. Die Annahme einer Lactoalkoholformel bietet schon deswegen, weil sie auf die meisten der Carbonsäuren nicht anwendbar wäre, hier keine befriedigende Lösung. Dies gilt auch von anderen strukturchemischen Hypothesen, wie der Tautomerisation der Naphthensäuren etwa nach der Formulierung[1]):

$$C_6H_{11} \cdot CH_2 \cdot COOH \rightleftarrows C_6H_{11} \cdot CO \cdot CH_2OH \, .$$

Eine interessante Lösung hat aber diese Frage durch eine kürzlich veröffentlichte Untersuchung von Hantzsch[2]) gefunden. Seine über die Konstitution der Carbonsäuren sowie über die optischen und chemischen Vorgänge bei der Bildung von Estern, Salzen und Ionen gemachten Beobachtungen und Ausführungen verdienen auch in der hier behandelten Streitfrage eine ganz besondere Beachtung. Eine Übertragung auf die Naphthensäuren dürfte der Erkenntnis ihrer wahren Natur neue Fortschritte weisen. Deshalb soll in Kürze auf diese Untersuchungen hier näher eingegangen werden.

Durch Messung der Lichtabsorption hat Hantzsch festgestellt, daß einerseits alle Alkali- und Erdalkalisalze ein und derselben Fettsäure, andererseits die mit den verschiedenen Alkylresten gebildeten Ester optisch untereinander identisch, voneinander aber stark verschieden sind. Die Salze absorbieren das Licht stets am schwächsten, die Ester stets am stärksten; die freien Säuren absorbieren je nach ihrer Natur und der der Lösungsmittel meist mittelstark. In einem einzigen bisher beobachteten Spezialfall, bei der Trichloressigsäure, ist die Säure in Wasser und in Petroläther völlig identisch mit den Salzen, in Alkohol und in Äther völlig identisch mit den in den gleichen Lösungsmitteln (Alkohol und Äther) gelösten Estern.

Andere Säuren zeigen in homogenem Zustand, in Wasser und in Petroläther gelöst, eine Absorption zwischen der der Ester

[1]) Charitschkoff, Chem. Zentralblatt 1910, I, 440.

[2]) Hantzsch, Ber. d. Dtsch. Chem. Ges. 50, 1422/57 (1917).



und der der Salze, werden aber in Alkohol und in Äther völlig identisch mit den Estern.

Hantzsch hält daher die chemische Konstitution der Säuren, die sie in der Lösung von Alkohol und Äther besitzen, sowie die der Ester durchaus verschieden von der der Salze, während die homogenen Säuren und ihre Lösungen im Wasser und in Petroläther einem Gleichgewichtszustand zwischen beiden Formen entsprechen. Dieser wird durch Alkohol und Äther zugunsten der Esterform einseitig vollständig verschoben, dagegen gibt es für die meisten Säuren kein Lösungsmittel, das das Gleichgewicht gänzlich nach der entgegengesetzten Seite zu verschieben vermag.

Den Estern und der mit ihnen identischen Säureform kommt eindeutig die alte Strukturformel

$$R \cdot C{\overset{\nearrow O}{\searrow O}} \cdot C_n H_{2n+1} \qquad \text{bzw.} \qquad R \cdot C{\overset{\nearrow O}{\searrow OH}}$$

zu, die keine Möglichkeit für ein Abdissoziieren von Ionen bietet. Die Ester sind Nichte ektrolyte und ebenso die ihnen entsprechenden Säuren; diese sind in Wirklichkeit Pseudosäuren.

Für die Salze und die mit ihnen identischen echten Säuren läßt sich die Eigentümlichkeit der Ionisierbarkeit auch für den nicht ionisierten Zustand am zutreffendsten durch die komplexe Koordinationsformel im Sinne der bekannten Wernerschen Entwicklungen folgenderweise ausdrücken:

$$R \cdot C{\left.\begin{matrix} \nearrow O \\ \searrow O \end{matrix}\right\}} H, \qquad R \cdot C{\left.\begin{matrix} \nearrow O \\ \searrow O \end{matrix}\right\}} Me\,.$$

Säure Salz

Die als Kationen abdissoziierbaren Atome befinden sich in bezug auf das zentrale Kohlenstoffatom in zweiter Sphäre, sie sind indirekt, aber an zwei Sauerstoffatome direkt gebunden.

Diese Bindung ist bereits so locker und so beweglich, daß die Atome bei gewissen chemischen Veränderungen wirklich abdissoziieren.

Die hier entwickelte Anschauungsweise läßt sich natürlich auch auf die Naphthensäuren übertragen, und es dürfte sich damit ein Weg erschließen, der zu einer befriedigenden Lösung der noch nicht genügend geklärten Konstitutionsfragen betreffend

die Natur der eigentlichen Säuregruppe in ihrem Molekül führt.

Die höher siedenden Naphthensäuren, wahrscheinlich schon von der Heptanaphthencarbonsäure $C_7H_{13}COOH$ an, sind keine chemisch reinen Individuen, wie dies auch bei den höheren Naphthenkohlenwasserstoffen selbst der Fall ist, denn mit der Zahl der Kohlenstoffatome wächst die Zahl der möglichen Isomeren sehr bedeutend.

Bei der Bezeichnung der verschiedenen homologen Naphthensäuren kann man zwei verschiedene Wege einschlagen.

Markownikow und Oglobin benennen die Säuren nach der Gesamtzahl der Kohlenstoffatome, also die Säure $C_8H_{14}O_2$ Octonaphthensäure, die Säure $C_9H_{16}O_2$ Nononaphthensäure. Da die Anwesenheit einer Carboxylgruppe in derartigen Naphthensäuren festgestellt ist, bezeichnet man sie nach Aschan auch so, daß z. B. die Säure $C_7H_{12}O_2 = C_6H_{11} \cdot COOH$ als Hexanaphthencarbonsäure, die Säure $C_8H_{14}O_2 = C_7H_{13} \cdot COOH$ als Heptanaphthencarbonsäure usw. benannt werden.

2. Die Konstitution der Naphthensäurekerne.

a) Über die Konstitution der verschiedenen isolierten Naphthensäuren ist bisher etwas Tatsächliches nur für eine einzige, die niedrigste, der Naphthensäuren ermittelt worden. Zunächst wurde festgestellt, daß die aus dem Erdöl isolierte Hexanaphthencarbonsäure $C_6H_{11}COOH$ nicht identisch mit der Hexahydrobenzoesäure ist, die aus der Benzoesäure ungefähr gleichzeitig von Markownikow[2]) (durch Reduktion mit Natrium und Amylalkohol) und von Aschan[3]) (durch Reduktion mit Natriumamalgam in neutral gehaltener wässeriger Lösung) erhalten wurde. Diese verhält sich in ihren physikalischen Eigenschaften und ihren Derivaten von ersterer verschieden und ist daher mit ihr sicher nur isomer, nicht aber identisch.

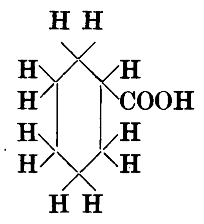
---

[1]) Bruhn, Chem.-Ztg. 1898, S. 900.

[2]) Markownikow, Ber. d. Dtsch. Chem. Ges. **25**, 370 (1892).

[3]) O. Aschan, Ber. d. Dtsch. Chem. Ges. **24**, 1864, 2617 (1891).

Die Auffindung dieser wahren Hexahydrobenzoesäure



in dem natürlichen Naphthensäuregemisch ist aber Aschan in einem besonders darauf gerichteten Versuche[1]) nicht gelungen. Er unterwarf zu diesem Zwecke eine bei Verarbeitung einer relativ sehr großen Menge Rohsäuren nach wiederholter sorgfältiger Fraktionierung angesammelte, größere, um 180° siedende Fraktion der Methylester, deren Siedepunkt dem des Methylesters der echten Hexahydrobenzoesäure entsprach, einer nochmaligen gleichen Behandlung. Er erhielt nach Ausscheidung weiterer Vor- und Nachläufe einen wesentlich um 180° siedenden Ester, aus dem er eine Säure vom Siedepunkt 228—231° (Quecksilber i. D.) nach wiederholtem Fraktionieren gewann. In ihr konnte nach dem Siedepunkte die Hexahydrobenzoesäure, Siedepunkt 232—233° (i. D.), enthalten sein. Die Abscheidung einer festen Säure gelang aber auch beim starken Abkühlen und bei gleichzeitigem Impfen mit reiner Hexahydrobenzoesäure nicht. Ebenso konnte auch bei Überführung der erhaltenen Säure in das zugehörige Amid nicht das Amid der letzteren isoliert werden. Es unterscheidet sich durch seine leichtere Löslichkeit im Wasser und den erheblich höheren Schmelzpunkt (184°) von dem Amid der Heptanaphthensäure, das bei 133° schmilzt und auch aus den schwer löslichen Teilen des gewonnenen Amids abgeschieden werden konnte. Die leicht löslichen Teile aber gaben eine Fraktion von butterartiger Konsistenz, die unter 100° schmolz.

Schließlich lassen die Analysen der in mehreren Fraktionen nacheinander ausgefällten Silbersalze der Säure deutlich die Anwesenheit einer höheren molekularen Säure erkennen, da die gefundenen Silberwerte 40, 41% bis 43% statt der für Hexahydrobenzoesäure verlangten 45,96% betrugen[2]). Aschan schloß da-

[1]) Aschan, Ber. d. Dtsch. Chem. Ges. **25**, 3664 (1893).
[2]) Aschan, Ber. d. Dtsch. Chem. Ges. **25**, 3664 (1893).

her aus seinen Versuchen auf die Abwesenheit der Hexahydrobenzoesäure in den untersuchten Naphthensäuren.

Damit ist natürlich ihr Vorkommen im Erdöl noch nicht ausgeschlossen, da Erdöle verschiedener Herkunft in ihrer Zusammensetzung manche Abweichung besitzen können. So konnte Aschan auch das Pentamethylen C_5H_{10} in einer großen, eigens für diese Zwecke zur Verfügung gestellten Menge niedrigen Benzins aus Baku nicht abscheiden, während dies Markownikow später vermutlich mit einem Benzin anderer Herkunft gelang.

b) Die Frage der Isomerie der Heptanaphthensäure des Erdöls mit der Hexahydrobenzoesäure ist in sehr interessanter Weise von Markownikow gelöst worden. Er konnte zeigen[1]), daß das Amin $C_6H_{11} \cdot NH_2$, das er durch Abbau der Säure über das Amid nach der Hofmannschen Reaktion erhalten hatte, in seinen physikalischen Eigenschaften vollkommen mit denen des auf anderem Wege gewonnenen Amins des 1-Methyl-, 2-Aminocyclopentans, dessen Formel

$$\begin{array}{lcl} & CH_2 - & CH \cdot CH_3 \\ CH_2 \diagup\!\!\!\!\diagdown & & | \\ & CH_2 - & CH \cdot NH_2 \end{array}$$

zweifellos feststeht, übereinstimmt. Dieses Ergebnis macht das Vorhandensein des Fünfringes in der Heptanaphthensäure sehr wahrscheinlich, und man wird ihr folgende, dem obigen Amin entsprechende Formel erteilen müssen.

$$\begin{array}{lcl} & CH_2 - & CH \cdot CH_3 \\ CH_2 \diagup\!\!\!\!\diagdown & & | \\ & CH_2 - & CH \cdot COOH \end{array}.$$

c) Betreffs der Konstitution der Naphthensäuren war es aber eigentlich aus verschiedenen Gründen naheliegend, in ihnen die völlig hydrierten Abkömmlinge der Benzoesäure und ihrer Homologen zu erblicken; denn die verschiedenen Naphthene selbst wurden als hydrierte Benzolkohlenwasserstoffe angesehen. Man hatte nämlich gefunden, daß sie mit Produkten identisch waren, die man schon länger kannte und die durch Reduktion

[1]) Markownikow, Journ. russ. phys.-chem. Ges. **31**, 241 (1899); Liebigs Ann. d. Chemie **307**, 367 (1899).



solcher aromatischer Kohlenwasserstoffe mit hochkonzentrierter Jodwasserstoffsäure und Phosphor bei hohem Erhitzen unter Druck erhalten worden waren.

Es läßt sich wohl nicht umgehen, hier des näheren zu besprechen, wie man zur richtigen Erkenntnis der wahren Natur der Naphthenkohlenwasserstoffe gekommen ist, da daraus sich die wichtigsten Anhaltspunkte für die Aufklärung der Konstitution der Naphthensäuren, und vorläufig auch die einzigen, ergeben. Die hier zu besprechenden Arbeiten bilden eines der interessantesten Kapitel in der modernen Strukturchemie.

Bei den erwähnten hydrierten aromatischen Kohlenwasserstoffen handelt es sich um die von Wreden[1]) dargestellten Kohlenwasserstoffe, die er durch Erhitzen von Benzol, Toluol, m-Xylol und Cymol mit bei 0° gesättigter Jodwasserstoffsäure und wenig amorphem Phosphor auf 280° gewonnen hatte, und die mit ihm allgemein als Hexahydrobenzole aufgefaßt wurden. Beilstein und Kurbatow[2]) haben dann die Identität der von ihnen zuerst im kaukasischen Erdöl festgestellten gesättigten Kohlenwasserstoffe C_nH_{2n} mit den Wredenschen Kohlenwasserstoffen angenommen, zumal sie unter den Einwirkungsprodukten der rauchenden Salpetersäure bzw. von Salpeterschwefelsäure auf die Naphthene Trinitroderivate von Benzolkohlenwasserstoffen erhalten hatten. Obzwar dann Markownikow und Oglobin[3]) auf den wesentlichen Umstand hinweisen, daß die Naphthene nur sehr geringe Mengen dieser Trinitroderivate liefern, die nur auf die Verunreinigung mit zurückgebliebenen Spuren der sehr schwer zu entfernenden aromatischen Kohlenwasserstoffe zurückzuführen seien und sich deshalb für eine Verschiedenheit der Naphthene von den Wredenschen Kohlenwasserstoffen aussprachen, kam ersterer später dennoch von dieser Ansicht wieder ab. U. a. war dafür die Beobachtung von Konowalow[4]) von Bedeutung, daß ein von ihm aus der Naphtha

---

[1]) Wreden, Liebigs Ann. d. Chemie **187**, 153 (1877); Journ. d. russ. phys.-chem. Ges. **9**, 242 (1877).

[2]) Beilstein u. Kurbatow, Ber. d. Dtsch. Chem. Ges. **13**, 182, 2028 (1880).

[3]) Markownikow u. Oglobin, Ber. d. Dtsch. Chem. Ges. **16**, 1873 (1883).

[4]) Konowalow, Journ. d. russ. phys.-chem. Ges. **19**, 255 (1887).

isoliertes Nononaphthen C_9H_{18} mit dem hexahydrierten Pseudocumol identisch war, das er nach dem Verfahren von Wreden hergestellt hatte, und daß beide Körper dennoch bei der Behandlung mit Salpeterschwefelsäure nur geringe Mengen Trinitropseudocumol lieferten. So neigte sich denn die allgemeine Auffassung wieder der Annahme zu, daß in den Naphthenkohlenwasserstoffen hexahydrierte Kohlenwasserstoffe vorlägen.

d) Eine damit nicht in Einklang zu bringende Tatsache bildete zunächst nur die schon oben behandelte, unerklärlich erscheinende Verschiedenheit der Heptanaphthensäure und der Hexahydrobenzoesäure. — Der Unterschied wurde aber klaffend, als es Baeyer gelang, das echte Hexahydrobenzol synthetisch darzustellen und dabei festzustellen, daß es sich von dem Hexanaphthen der Naphtha, das man bisher als solches betrachtet hatte, wesentlich unterscheidet. So hatte, während das Hexanaphthen aus dem Erdöl bei 69—70° siedete, das Zyklohexan Baeyers einen Siedepunkt von 79—79,5°.

Die Klarlegung dieses Widerspruches verdanken wir Kishner[1]). Er stellte bei der Wiederholung der Wredenschen Hydrierungsversuche fest, daß der aus Benzol erhaltene Kohlenwasserstoff fast genau die gleichen Konstanten hatte, wie das Pentamethylmethan aus dem synthetisch erhaltenen Alkohol[2]).

$$\begin{array}{l} CH_3 - CH - CH_2 \\ \qquad\quad | \qquad\qquad \rangle CHOH\ . \\ \qquad CH_2 - CH_2 \end{array}$$

Er fand den Siedepunkt 71—73° und D_0^0 0,7648 für den von ihm gewonnenen Kohlenwasserstoff, während letzterer bei 71,5 bis 72° siedete und das spez. Gewicht 0,76829 bei 0°/0° besaß. Durch die Gewinnung eines alkalilöslichen Nitroderivats aus dem Hydrierungsprodukte ergibt sich die Anwesenheit eines tertiären Kohlenstoffatoms, und schließlich bestätigt die Bildung einerseits von Glutarsäure, andererseits von Essigsäure und Bernsteinsäure bei seiner Oxydation vollständig das Ergebnis, daß in dem

---

[1]) Kishner, Journ. d. russ. phys.-chem. Ges. **23**, 20 (1891); **24**, 451 (1892) **29**, 210, 531, 584 (1897); Ber. d. Dtsch. Chem. Ges. **24**, Ref. 559 (1891); **26**, Ref. 96 (1893); Journ. prakt. Chemie (2) **56**, 364 (1897).

[2]) Palahunow, Journ. d. russ. phys. chem. Ges. **28**, II, 125 (1896).

„Hexahydrobenzol“ von Wreden das Methylpentamethylen

$$\begin{array}{l} CH_2 - CH_2 \\ | \qquad\quad \rangle CH \cdot CH_3 \\ CH_2 - CH_2 \end{array}$$

vorliegt. Die Bildung der gefundenen Oxydationsprodukte machen die nachfolgenden Formeln leicht verständlich.

$$\begin{array}{l} CH_2 - CH_2\diagdown \\ | \qquad\qquad\quad CH \cdot CH_3 \\ CH_2 - CH_2\diagup \end{array} \rightarrow \begin{array}{l} CH_2 - CH_2\diagdown COOH \\ | \\ CH_2 - COOH \end{array}$$

Glutarsäure

$$\text{und} \quad \begin{array}{l} CH_2 - COOH \\ | \\ CH_2 - COOH \end{array} + \begin{array}{c} HOOC \\ | \\ H_3C \end{array} .$$

Bernsteinsäure Essigsäure

Im Anschluß an diese Arbeiten wurde auch im Hexanaphthen des Erdöls das Vorliegen von Methylpentamethylen nachgewiesen; einerseits wurde aus ihm eine tertiäre alkalilösliche Nitroverbindung gewonnen, andererseits entstanden bei der Oxydation mit konzentrierter Schwefelsäure Bernsteinsäure und Essigsäure[1]).

e) Nachdem von Kishner die Umlagerung des Sechsringes im Benzolkern in den Pentamethylenring bei der Hydrierung des Benzols nach Wreden erwiesen worden war, fand man diese Erscheinung auch für die übrigen hydroaromatischen Kohlenwasserstoffe, die unter gleichen Versuchsbedingungen gewonnen waren, bestätigt. Man hat daher in ihnen nicht Hexahydrobenzolderivate, sondern hauptsächlich Pentamethylenhomologe zu erblicken. Daraus erklärt sich auch in einfacher Weise die geringe Ausbeute an Trinitrobenzolkohlenwasserstoffen bei ihrer Nitrierung.

Aus diesen Forschungen geht aber zweifellos hervor, daß die Naphthene selbst zu einem reichlichen Teil aus Pentamethylenkohlenwasserstoffen bestehen. Sicher erwiesen ist dies außer für einige höhere Homologen nicht nur für das Methylpentamethylen, sondern auch das Pentamethylen selbst ist, wie schon erwähnt, von Markownikow im Erdöl bei der etwa bei 50° siedenden

---

[1]) Markownikow, Konowalow u. Miller, Joun. d. russ. phys.-chem. Ges. **27**, II, 179 (1895); **28**, II, 125 (1896); Ber. d. Dtsch. Chem. Ges. **28**, 1234 (1895); **30**, 1222 (1897); Aschan, Ber. d. Dtsch. Chem. Ges. **31**, 1803 (1898).

Fraktion eines kaukasischen Erdöls aufgefunden worden. Auch hier konnte der Beweis für die angenommene Konstitution sicher erbracht werden, denn es wurde ein sekundäres Nitroprodukt gewonnen, das bei der Reduktion ein Amin $C_5H_9 — NH_2$ lieferte, dessen Benzolderivat $C_5H_9 \cdot NH \cdot C_7H_5O$ identisch gefunden wurde mit dem aus synthetischen Pentamethylenamin erhaltenen Produkte. Auch die Oxydation des Pentamethylens aus Petroleumäther zur Glutarsäure nach folgendem Formelbilde

$$\begin{matrix} CH_2 - CH_2 \\ | \\ CH_2 - CH_2 \end{matrix} \!\!>\! CH_2 \rightarrow \begin{matrix} CH_2 - CH_2 - COOH \\ | \\ CH_2 - COOH \end{matrix}$$

ist ein Beweis für die angenommene Konstitution des aufgefundenen Kohlenwasserstoffs[1]).

Durch den weiteren Verlauf des Studiums der Naphthene ist aber auch außer Frage gestellt worden, daß sie auch Hexamethylenderivate enthalten. Markownikow konnte aus einer bei 80° siedenden Petroleumfraktion das echte Hexahydrobenzol

$$\begin{matrix} & CH_2 & \\ \diagup & & \diagdown \\ CH_2 & & CH_2 \\ | & & | \\ CH_2 & & CH_2 \\ \diagdown & & \diagup \\ & CH_2 & \end{matrix}$$

isolieren und als identisch mit dem von Baeyer synthetisch erhaltenen Hexahydrobenzol charakterisieren. Dafür spricht u. a. die Bildung von Adipinsäure bei der Oxydation des Hexanaphthens, die durch das folgende Formelbild veranschaulicht wird.

$$CH_2 \begin{matrix} \diagup CH_2 - CH_2 \diagdown \\ \\ \diagdown CH_2 - CH_2 \diagup \end{matrix} CH_2 \rightarrow CH_2 \begin{matrix} \diagup CH_2 - CH_2 - COOH \\ \\ \diagdown CH_2 - COOH \end{matrix}$$

Ferner wurde ein Heptanaphthen des Erdöls als Methylhexamethylen nachgewiesen, während für ein Oktonaphthen die Identität mit 1—3 Dimethylhexamethylen wahrscheinlich gemacht ist[2]).

[1]) Über eine vermutliche Beziehung zwischen Fünfring und Reaktionsfähigkeit der Naphthensäuren s. S. 6.

[2]) Aschan, Alicyclische Verbindungen (1905), S. 590 u. 592.



Für das Vorkommen von Kohlenwasserstoffen mit dem Trimethylen- und Tetramethylenring liegt bis jetzt kein sicherer Beweis vor, aber wenigstens einige auf ihre Gegenwart hinweisende Andeutungen. Markownikow beobachtete nämlich, daß die niedrigsten Benzinfraktionen, in welchen Hexamethylen nicht mehr enthalten sein konnte, ein höheres spezifisches Gewicht besaßen, als den Paraffinkohlenwasserstoffen entspricht. Es konnte daher auf die Anwesenheit von Methylenverbindungen geschlossen werden, in denen dann Derivate mit einem Drei- oder Vierring enthalten sein konnten.

Sowohl die beobachteten Umlagerungen der Benzolkohlenwasserstoffe in Pentamethylenderivate bei der Reduktion, wie auch das Überwiegen der letzteren unter den Naphthenkohlenwasserstoffen des Erdöls erfährt durch die bekannte Baeyersche Spannungstheorie eine interessante Beleuchtung. Nach dieser herrscht in dem Sechsringsystem infolge der stärkeren Ablenkung der Kohlenstoffvalenzen bei der Ringbildung eine größere Spannung als bei der Bildung des Fünfringes; denn hier beträgt die Ablenkung der Kohlenstoffvalenzen aus ihrer ursprünglich gegen die Ecken des Kohlenstofftetraeders gerichteten Lage fast Null. Man hat daher in den Abkömmlingen mit dem Fünfkohlenstoffring die größte Beständigkeit zu erwarten, und es läßt sich leicht verstehen, daß bei einer eingreifenden Reaktion die Neigung der Sechsringderivate zum Übergang in den Fünfring zutage tritt. Bei den gewaltsamen Reaktionen, die bei der Erdölbildung eine Rolle gespielt haben, mag es deshalb auch vorwiegend zur Bildung von Fünfringen gekommen sein. Die Bildung der anderen Ringe, der Sechsringe einerseits und der noch viel unbeständigeren Vier- und Dreiringe andererseits, dürfte dann, worauf Aschan[1]) hingewiesen hat, in dem gegenseitigen Verhältnis ihrer verschiedenen Beständigkeit erfolgt sein.

f) Nach der bekannten Engler-Höferschen Theorie der Erdölbildung dürfte die natürliche Bildung der Naphthene und auch der Naphthensäuren sich so vollzogen haben, daß durch eine im Erdinnern langsam verlaufende Destillation der fettreichen Residuen abgestorbener Seetiere zunächst das aus ungesättigten, zum Teil carboxylhaltigen Kohlenwasserstoffen bestehende Proto-

---

[1]) Aschan, Alicyclische Verbindungen, S. 239f.

petroleum nach Heusler hervorging, welches dann langsam durch Einwirkung von starkem Druck, erhöhter Temperatur oder anderer Kondensationsmittel in Naphthene, Naphthencarbonsäuren und die sogenannten Schmieröle sich verwandelte. Die Naphthene sind also sekundäre Produkte der Erdöldestillation im Erdinnern.

Nach der Ansicht Aschans entstanden die Naphthene durch Kondensation von Kohlenwasserstoffresten wasserstoffärmerer Olefine. Durch Zusammentritt von carboxylhaltigen Resten mit olefinischen Resten bildeten sich wahrscheinlich die Naphthencarbonsäuren. Die Richtigkeit oder Unrichtigkeit dieser Annahme läßt sich auf Grund der bisherigen experimentellen Tatsachen noch nicht entscheiden, solange wir, wie wiederholt betont, über den Aufbau der Naphthensäuren so wenig unterrichtet sind.

Begründet erscheint nur die Annahme, daß in den einzelnen Naphthensäuren, soweit sie chemisch genügend charakterisiert sind, gesättigte Polymethylenringe enthalten sind; über die Anzahl der Glieder in diesen Ringen und die Anordnung der übrigen Kohlenstoffe im Bau der verschiedenen homologen Naphthensäuren ist mit Ausnahme des einen Falles, der als Methylpentamethylencarbonsäure erwiesenen Heptanaphthensäure noch nichts Näheres bekannt.

V. Analytisches.

A. Die qualitative Bestimmung der Naphthensäuren gründet sich auf ihre allgemeinen Eigenschaften. Es sind ölige, in Wasser größtenteils nicht lösliche Flüssigkeiten, von etwas geringerem spezifischen Gewichte als Wasser, etwa 0,94—0,96; sie sieden von etwa 220—325° und darüber, je nach dem Reinheitsgrade unzersetzt oder unter teilweiser Zersetzung. Dabei gehen anfangs nicht unerhebliche Mengen Wasser über, das in den Säuren bis zu mehreren Prozenten klar gelöst vorhanden sein kann. Seine Menge kann 5—8% ausmachen. Die Farbe der Naphthensäuren wechselt von hellgelb bis dunkelbraun und schwarzbraun. Die Säurezahl der Naphthensäuren, d. h. die Anzahl Milligramm

Kalihydrat, die zum Neutralisieren von 1 g der Säure erforderlich sind, wechselt auch je nach der Herkunft der Säure. Die mit Wasserdampf flüchtigen Säuren haben eine mittlere Säurezahl von 250—260. Die Säurezahl nimmt ab, je höher die Säure siedet. (Vgl. S. 34.) In der Regel enthalten die Naphthensäuren noch ansehnliche Mengen von neutralen Bestandteilen, von Petroleumkohlenwasserstoffen.

Für die quantitative Bestimmung kommt demnach in Betracht:

Bestimmung des Wassergehalts,
Bestimmung der Säurezahl,
Bestimmung der neutralen, unverseifbaren Anteile,
Bestimmung der Jodzahl.

Die Jodzahl ist um so höher, je mehr neutrale ungesättigte Fremdstoffe noch in der Säure vorhanden sind. Bei den gereinigten Säuren ist die Jodzahl meist sehr niedrig; sie liegt in der Regel unter 10, zumeist ist sie aber nur 1,5 und wenig darüber. Außer den genannten Bestimmungen kann eine qualitative sowie eine quantitative Prüfung auf Schwefel in Frage kommen, der hauptsächlich von den bei der Raffinierung der Rohöle entstandenen sulfurierten Produkten herrührt. Mit Rücksicht auf diese kann auch eine Bestimmung der wasserlöslichen sauren Bestandteile in den Naphthensäuren ausgeführt werden; da sie in Wasser leicht löslich sind, werden die Sulfosäuren beim Waschen mit Wasser leicht ausgezogen.

B. Bei der Untersuchung und Prüfung der Naphthensäuren ist ferner die Löslichkeit der naphthensauren Alkalisalze in ihnen zu berücksichtigen. Ihr zufolge sind in den rohen Naphthensäuren solche Natriumverbindungen in erheblicher Menge vorhanden, die bei der Abscheidung der Säure aus der Abfalllauge in diese gelangt sind. Ferner ist auf die Anwesenheit von Metallsalzen zu achten, die durch die Einwirkung der Säure auf metallische Behälter leicht in sie gelangen können, besonders Kupfer, Eisen und Blei. Die Anwesenheit neutraler Beimengungen in den Säuren, welche als gute Lösungsmittel dieser Metallnaphthenate dienen, vermehrt die Leichtigkeit, mit der die metallischen Verunreinigungen aufgenommen werden. Zur Prüfung schüttelt man die am besten

mit einem geeigneten organischen Lösungsmittel, z. B. Benzin oder Äther, verdünnte Naphthensäure wiederholt mit einer verdünnten Mineralsäure, am besten mit verdünnter Salzsäure, und prüft die erhaltenen Ausschüttelungen nach den bekannten Regeln der analytischen Chemie.

Ebenso erfolgen die oben angeführten einzelnen Bestimmungen nach den bekannten Methoden, die für die Untersuchungen von Fetten und Ölen üblich sind (vgl. Holde, Untersuchung der Kohlenwasserstofföle und Fette, 5. Aufl., Berlin 1918, Verlag J. Springer).

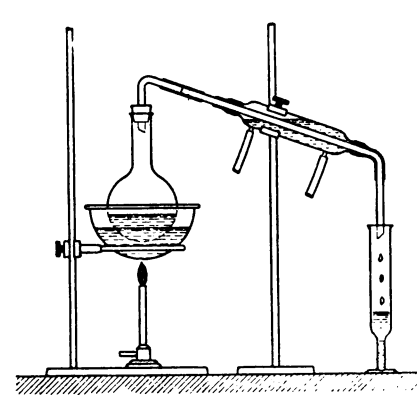


Abb. 3. Apparat zur Wasserbestimmung nach Marcusson.

C. Die Bestimmung des Wassers. Diese Bestimmung erfolgt durch Destillation von etwa 200 bis 250 ccm der Säure mit etwa 100 ccm Xylol, das mit Wasser gesättigt ist. Man destilliert am besten unter Zugabe von Bimssteinstückchen so lange am absteigenden Kühler (Abb. 3), bis der größte Teil des Xylols überdestilliert ist, das dabei das vorhandene Wasser mit übertreibt. Die Destillation des Wassers ist vollständig, wenn keine Wassertröpfchen mehr mitübergehen. Es empfiehlt sich, die etwa im inneren Kühlrohr haftenden Wassertropfen mit Xylol herunterzuspülen. Das Destillat wird in einer graduierten, im unteren Teil stark verengten Vorlage aufgefangen, und das Volumen des unterhalb des Xylols angesammelten Wassers gestattet die direkte Ablesung der vorhandenen Wassermenge in $^1/_{10}$ ccm.

Die Säurezahl bestimmt man in alkoholischer Lösung mit wässeriger $^1/_2$- oder $^1/_{10}$-n-Lauge, mit Phenolphthalein als Indicator. Eine alkoholische Lösung von naphthensaurem Natron verhält sich beim Titrieren mit HCl gegen Methylorange analog gewöhnlichen Seifen wie ein Alkali, man kann es direkt titrieren[1]).

[1]) J. Davidsohn, Chem. Centralblatt 1910, I, 1069. Löbell empfiehlt zur Titration von Säuren in Ölen im allgemeinen das Arbeiten in alkoholisch-benzolischer Lösung, in der die Farbenumschläge weit schärfer

D. Für die Bestimmung des freien Alkalis in Naphthenseifen liefern nach Charitschkow[1]) die üblichen Methoden — Lösen in Methylalkohol und Titrieren mit n-HCl bzw. Lösen in Wasser, Versetzen mit $BaCl_2$ und Titrieren nach dem Abfiltrieren des Niederschlags — infolge eintretender Hydrolyse und Alkoholyse keine übereinstimmenden Resultate. Er verfährt daher folgendermaßen:

Die wässerige Lösung wird mit Kupfersulfat oder Eisenalaun versetzt, das Naphthensalz in Benzin gelöst, der Rückstand, Eisen- oder Kupferoxyd, bestimmt und auf freies Alkali umgerechnet. Beim Filtrieren bedient man sich am besten eines Schlämmapparates. Die Methode eignet sich zur Untersuchung sämtlicher Seifen.

E. Die Jodzahl bestimmt man nach einer der dafür bekannten Methoden.

F. Analytische Beobachtungen an Naphthensäuren. Die Bestimmung der verseifbaren Anteile, d. h. die Feststellung von etwa beigemischten neutralen Fettsäureglyceriden oder von Wachsarten, geschieht ebenfalls nach denselben Prinzipien wie in der Fettchemie. Das Gleiche gilt von den neutralen unverseifbaren Anteilen.

Die Naphthensäuren des Handels enthalten oft große Mengen Unverseifbares. Zur Analyse schüttelt man das Unverseifbare aus der alkalisch gemachten Lösung am besten mit Äther aus, und zwar bei einer Einwage von etwa 5 g 3—4 mal mit je 100 ccm Äther. Die ätherischen Auszüge werden im gewogenen Kölbchen vereinigt, der Äther wird abdestilliert, der Rückstand wird, wie nachstehend beschrieben, getrocknet. Bei diesem Verfahren können jedoch geringe Mengen von Seife mit in Lösung gehen. Deshalb wäscht man die ätherische Lösung mit sehr wenig Salzsäure nach, entfernt die Säure durch Waschen mit Wasser und verfährt im übrigen wie oben beschrieben. Die mitgerissene Naphthensäure kann nach dem Trocknen und Wägen titriert und unter Zugrundelegung des Molekulargewichtes der Naphthensäure vom Unverseifbaren abgezogen werden.

---

sind als in ätherischen Lösungen. Diese Arbeitsweise dürfte auch bei der Titration von Naphthensäuren von Vorteil sein. (Siehe Heinr. Löbell, Chem. Centralblatt 1911, I, 1452.)

[1]) Chem.-Ztg. 1917, Rep. S. 102.

Zu beachten ist, daß die Naphthensäuren in Wasser zum Teil löslich sind. Um Verluste beim Analysieren zu vermeiden, muß man das Auswaschen der ätherischen Lösung mit Kochsalzlösung anstatt mit Wasser vornehmen. Das Trocknen der Naphthensäuren erfolgt am besten durch Aufblasen eines gelinden Luftstroms bei einer Temperatur von höchstens 50°. Naphthensäuren sind nämlich leicht flüchtig; beim Trocknen bei höheren Temperaturen können Verluste eintreten.

G. Trennung der Naphthensäuren und Fettsäuren, Unterscheidung von den Harzsäuren. Die Trennung der Naphthensäuren von den Fettsäuren basiert einerseits auf der weit größeren Flüchtigkeit der ersteren mit Wasserdampf, andererseits auf der Löslichkeit verschiedener Schwermetallsalze in Benzin. Die Naphthensäuren können von den schwer flüchtigen Fettsäuren durch Wasserdampfdestillation getrennt werden; allerdings muß dabei auf die mögliche Anwesenheit flüchtiger Fettsäuren geachtet werden. Die Fähigkeit mit verschiedenen Schwermetallen Metallsalze zu bilden, welche in einem Überschusse der Säure und im Gegensatz zu ihrer fast vollständigen Unlöslichkeit in Wasser in gewissen organischen Lösungsmitteln gut löslich sind, teilen die Naphthensäuren zum Teil mit den ungesättigten Säuren der aliphatischen Reihe, mit den Ölsäuren. So löst die Ölsäure ebenso wie die Naphthensäure Kupfer bzw. oberflächlich oxydiertes Kupfer sehr leicht auf und nimmt schon mit Spuren davon eine deutliche Grünfärbung an. Das Bleioleat dient bekanntlich wegen seiner Löslichkeit in Äther zur Trennung der Ölsäuren von den gesättigten Fettsäuren.

Es ist daher nicht angängig, die Bestimmung der Naphthensäuren neben den Ölsäuren und die Trennung beider von sonstigen Fettsäuren auf die Löslichkeit ihrer Bleisalze in Äther und Bestimmung der ungesättigten Säuren in den Bleisalzen durch die Jodzahl aufzubauen. Denn es sind auch die Bleisalze der Linol- und Linolensäure in Äther löslich außer den Salzen der Harzsäuren, deren Abwesenheit bei diesem Vorschlag vorausgesetzt wird[1]). Außerdem ist die Additionsfähigkeit der Naphthensäuren für Jod keineswegs in vielen Fällen so gering, daß man sie bei der Ermittlung der ungesättigten Säure vernachlässigen darf.

[1]) Siehe Braun, Seifenfabrikant 1908, Nr. 36.



Es ist daher auf diesem Wege keine zuverlässige Grundlage für alle Fälle zu einer richtigen Ermittlung der Naphthensäuren geboten[1]). Vielmehr ist eine exakte quantitative Trennung der Naphthensäuren von den Fettsäuren eine noch offene Frage.

Nach Davidsohn[2]) kann die auf Zusatz von Eisenchlorid zu Lösungen von Naphthenseifen auftretende rotbraune Färbung, die sich beim Schütteln des Reaktionsgemisches mit Petroläther letzterem mitteilt (bei Abwesenheit von Harzsäuren, die eine ähnliche Färbung geben), zum Nachweis von Naphthenseifen in gewöhnlichen Seifen verwendet werden. Eine weitere Probe zum Nachweis von Naphthenseifen in Fettseifen beruht auf der verschiedenen Löslichkeit der naphthensauren und fettsauren Salze der Erdalkalien und des Magnesiums. Da die entsprechenden fettsauren Salze im Wasser so gut wie unlöslich sind, so versetzt man die wässerige Lösung der zu prüfenden Seife mit überschüssiger 10 proz. Magnesiumchloridlösung, kocht und filtriert vom Niederschlag ab. Entsteht in dem auf ein kleines Volumen eingeengten Filtrat auf Zusatz von einigen Tropfen HCl eine deutliche weiße Ausscheidung, so ist naphthensaures Natrium in der Seife zugegen. Nach Marcusson[3]) ist diese Reaktion jedoch nicht für den eindeutigen Nachweis von Naphthensäuren brauchbar, da linol- und linolensaures Magnesium ebenfalls in Wasser löslich sind. Immerhin läßt sich die Reaktion insofern verwerten, als beim Ausbleiben einer Fällung unter den geschilderten Bedingungen Naphthensäure nicht vorhanden ist.

Zum Nachweis von Naphthensäuren kann nach Marcusson[4]) die Formolitreaktion herangezogen werden. Die Säure wird mit demselben Raumteil konzentrierter Schwefelsäure vorsichtig übergossen und dann mit einem halben Raumteil 40 proz. Formaldehydlösung geschüttelt unter nachheriger Kühlung. Nach $^1/_2$ Stunde wird mit Wasser verdünnt und mit Äther ausgeschüttelt, in dem die Umwandlungsprodukte der Fettsäuren sich auflösen, die der Naphthensäuren nicht. Das mit Harzsäure entstehende ätherunlösliche Formolit soll leicht von dem der Naphthensäure zu unterscheiden sein.

---

[1]) Davidsohn, Seifensieder-Ztg. **36**, 1552 (1909).
[2]) Seifenfabrikant **34**, 323 (1914).
[3]) Zeitschr. f. angew. Chemie **30**, I, 388.
[4]) Zeitschr. f. angew. Chemie **30**, I, 388.

H. Als charakteristisch für die Naphthensäuren hat Charitschkow die Bildung von Eisen-, Kupfer- und Kobaltsalzen beschrieben[1]), die bei der Einwirkung einer konzentrierten Lösung von Naphthensäure in Benzin auf die wässerigen, neutralen oder schwach sauren mineralischen Salzlösungen der genannten Metalle entstehen. Danach rufen Kupfersalze eine Grünfärbung, Eisenoxydulsalze eine schokoladebraune Färbung, Kobaltsalze eine Violettfärbung hervor. Nach der Annahme Charitschkows vermögen die freien Naphthensäuren den genannten Metallsalzlösungen die Metalloxyde vollständig zu entziehen, derart, daß z. B. auf diesem Wege eine Trennung des Eisens von dem Aluminium möglich ist[2]).

Umgekehrt dienen ihm mit Hilfe von Kupfer-, Eisen- und Kobaltsalzen die Naphthensäuren zum Nachweis von organischen Basen[3]) und von Wasserstoffsuperoxyd[4]), oder für sich zum scharfen Nachweis von Kupfer und Kobalt. Schließlich will er indirekt Naphthene durch Oxydation mit Luft bei Gegenwart von Alkali mit Hilfe der gebildeten Naphthensäuren durch deren Reaktion mit Kupfersalzen nachweisen[5]). Der Nachweis von Wasserstoffsuperoxyd mittels Naphthensäure gründet sich auf den Farbenumschlag des in der Naphthensäure gelösten Kobaltsalzes bei der Oxydation von Rosarot in Dunkelblau oder Olivgrün. Ein mit der Benzinlösung der das Kobaltsalz enthaltenden Naphthensäure getränkter Papierstreifen nimmt mit Wasserstoffsuperoxyd sofort Grünfärbung an, die noch bei 0,03% deutlich sichtbar ist. — Ozon dagegen wirkt nicht ein. Der Nachweis von organischen Basen soll so geführt werden, daß zu der mit Äther oder einem Kohlenwasserstoff verdünnten Säure geringe Mengen der in Äther gelösten Basen zugefügt werden; durch das Auftreten einer Grünfärbung bei der weiteren Behandlung mit einer Kupfervitriollösung ergibt sich ein positiver Ausfall der Reaktion.

---

[1]) Charitschkow, Chem. Centralblatt 1898, I, 1191; Chem.-Ztg. **34**, 479 (1910).

[2]) Charitschkow, Chem.-Ztg. **35**, 463 (1911).

[3]) Charitschkow, Chem.-Ztg. **36**, 581 (1912).

[4]) Charitschkow, Chem.-Ztg. **34**, 50 (1910).

[5]) Charitschkow, Chem. Rev. d. Fett- u. Harzindustrie **16**, 110 (1909); Chem. Centralblatt 1909, I, 1947.

I. Die Angaben Charitschkows sind untereinander widersprechend und widersprechen zum Teil auch anderweitig von ihm gemachten Angaben. So soll die Bildung grüner Kupfersalze ausschließlich eine Funktion des Fünfringes in den Naphthensäuren sein, also nur solchen Naphthensäuren zukommen, welche sich von der Pentamethylencarbonsäure $C_5H_{11} \cdot COOH$ ableiten[1]). Dem widerspricht die oben erwähnte Angabe, daß allgemein Naphthene durch Oxydation zu Naphthensäuren vermittels der letzteren zukommenden Kupferreaktion nachgewiesen werden könnten. Charitschkow hat aber selbst dabei die Bildung von Polynaphthensäuren festgestellt, die nach seinen weiteren Angaben jedoch zum Unterschied von den Naphthensäuren keine in Benzin löslichen Kupfersalze bilden sollen, also auch nicht die charakteristische Grünfärbung zeigen können. (Vgl. S. 37.) Auffallend ist es, daß zur Ausführung der angegebenen Reaktionen die Verwendung stark konzentrierter Benzinlösungen der Naphthensäuren im Überschuß vorgeschrieben wird. Immerhin ist es nicht einzusehen, wie selbst solche Lösungen imstande sein sollten, neutrale oder gar schwach saure wässerige Lösungen von Schwermetallsalzen zu zersetzen. Es wird doch sogar im Gegenteil von Markownikow und Oglobin angegeben, daß die wässerigen Alkalisalzlösungen der Naphthensäuren von Kohlensäure zersetzt werden sollen. Auch betreffs der Eigenschaften des Eisensalzes der Naphthensäuren wurden Widersprüche erhoben. Es soll sich bei der schokoladebraunen Färbung, die die Naphthensäuren durch Eisensalze erleiden, nicht um eine Reaktion des Ferro-, sondern des Ferrisalzes handeln.

Es wurde auf die Unlöslichkeit von reinem Ferronaphthenat in Benzin gegenüber der leichten Löslichkeit des Ferrisalzes hingewiesen; die braune Lösung des letzteren gibt mit Rhodankalium die charakteristische Rotfärbung der Eisenoxydsalze, mit Ferricyankalium bleibt dagegen eine Blaufärbung der Lösung aus[2]). Diese Tatsachen sprechen mehr für das Vorliegen der Ferriverbindung, als umgekehrt die Erscheinung, daß die schokoladebraune Färbung der durch Eisenoxydulsalze veränderten Naphthensäuren durch Wasserstoffsuperoxyd aufgehellt, die

[1]) Charitschkow, Chem.-Ztg. **35**, 1204 (1911).

[2]) I. J. Lutschinnsky, Chem.-Ztg. **35**, 1204 (1911).

durch Ferrisalze bewirkte helle Farbe der Naphthensäuren aber nicht verändert wird[1]), für das Vorliegen der Ferroverbindungen in den ersteren ins Feld geführt werden kann.

K. Die verschiedenen Widersprüche in den Angaben Charitschkows haben ihre Aufklärung und Richtigstellung in der Feststellung von Pyhälä[2]) gefunden, daß es sich bei den Beobachtungen Charitschkows nicht um Reaktionen der freien Naphthensäuren, sondern um Umsetzungen von naphthensaurem Alkali handelt, das in den Naphthensäuren in beträchtlichen Mengen gelöst vorhanden sein kann. Es gibt die Farbenreaktionen, die durch die Bildung von Schwermetallsalzen der Naphthensäuren hervorgerufen werden, infolge einfacher Umsetzung mit den in der wässerigen Lösung vorhandenen Schwermetallsalzen. Darauf geht auch die oben angeführte Reaktion zum Nachweis organischer Basen zurück, da durch den Zusatz von derartigen Basen es auch zu einer Bildung von naphthensauren Salzen in der Lösung der Naphthensäuren kommt. Um mit den Naphthensäuren auch ohne einen Zusatz von Basen die angegebenen Reaktionen zu erzielen, müssen diese je nach ihrem zufälligen Gehalt an Alkalinaphthenaten in stärkerer oder schwächerer Konzentration bei der Ausführung der Reaktionen mit ihnen angewendet werden, besonders beim Arbeiten mit schwachsauren Metallsalzlösungen. Nach Marcusson[3]) läßt sich diese Reaktion zum eindeutigen Nachweis von Naphthensäuren nicht verwenden, da auch stärker ungesättigte Fettsäuren als die Ölsäure ebenfalls grüne, in Benzin lösliche Verbindungen ergeben. Wird jedoch die Kupferseife erst nach dem Trocknen mit Benzin behandelt, so geht naphthensaures Kupfer vollständig, linol- oder linolensaures Kupfer nur in Spuren in Lösung.

L. Die Analyse von naphthensauren Seifen ist auf den allgemeinen Prinzipien der Seifenanalyse aufgebaut.

Die Zusammensetzung eines zur Seifenherstellung bestimmten Präparates von naphthensaurem Natron war beispielsweise nach Davidsohn[4]):

---

[1]) Charitschkow, Chem.-Ztg. **35**, 1405 (1911).
[2]) Pyhälä, Chem.-Ztg. **36**, 869 (1912).
[3]) Marcusson, Z. angew. Chem. **30**, 288 (1917).
[4]) Davidsohn, Seifensieder-Ztg. **36**, 1552 (1909); Chem. Centralblatt 1910, I, 1069.

Wasser	36,05%
Gesamtalkali (Na_2O)	9,25%
Gebundenes Alkali (Na_2O)	6,67%
Soda	2,32%
Freies Alkali	0
Naphthensäure	46,83%
Säurezahl der abgeschiedenen Säuren	257
Mittleres Molekulargewicht	217,9

Ein anderes Beispiel bietet die Analyse einer flüssigen Desinfektionsseife[1]):

Wasser	28,48%
Gesamtalkali	18,30%
Naphthensäuren	27,30%
Fremdstoffe	4,41%
Soda	1,22%
Mittleres Molekulargewicht	215,7

Braun[2]) fand in einer mit der Marke Myloin OOOA bezeichneten Schmierseife:

Naphthensäure	50,96%
Gesamtalkali	13,98%
Gebundenes Alkali (NaOH)	9,30%
Freies Alkali (NaOH)	1,85%
Na_2CO_3	3,74%
Wasser	31,08%
Säurezahl der Naphthensäuren	255
Mittleres Molekulargewicht	219,00
Asche	20,81%
Schwefelsäure (Na_2SO_4)	4,45%
Chlor (NaCl)	0,91%
Fremdstoffe (berechnet)	1,90%
Naphthensaures Natron	56,07%

Die mit Alkali freigemachte Naphthensäure wurde als fast reine Tridekanaphthensäure (Molekulargewicht 212) mit nur geringen Beimengungen niederer Homologen festgestellt.

[1]) Charitschkow, Seifensieder-Ztg. **34**, 509 (1907).
[2]) Braun, Chem.-Ztg. 1908, Repert. S. 610.

VI. Fabrikatorische Darstellung und Reinigung.

A. Verwertung der Abfallsäure und Abfallaugen der Raffination.

Bei dem gewaltigen Umfang, den die Industrie des Erdöls angenommen hat, sind auch die Mengen der bei der Raffination anfallenden Abfallsäuren und Abfallaugen in immer größerem Maße angewachsen und bilden für die Fabrikation, da man mit ihnen nichts anzufangen wußte, und auch ihre Beseitigung große Schwierigkeiten machte, eine wahre Kalamität. — Mit Vorliebe pflegt man diese lästigen Raffinationsabfälle mit dem bei der Gaserzeugung aus Steinkohle abfallenden Steinkohlenteer in Parallele zu setzen, der zuerst durch Jahrzehnte ein höchst lästiges Nebenprodukt war, um dann die Grundlage für die wundervoll entwickelte Industrie der Teerfarbstoffe und synthetischen Arzneimittel zu werden. Dieser Vergleich ist allerdings bei näherer Beleuchtung der Verhältnisse nur in sehr beschränktem Umfange anwendbar. Immerhin lassen sich an die günstige Lösung dieser Frage technisch bedeutende Erwartungen knüpfen.

a) Regenerierung der Säure und Verwertung des Säureteers. In rationell geleiteten Betrieben hat man sich der nächstliegenden Aufgabe zugewandt, aus dem Säureteer und den Abfallaugen, die bei der Raffination verbrauchten Chemikalien nach Möglichkeit zu regenerieren. Beim Säureteer ist ein Weg dazu einfach durch dessen Verdünnen mit Wasser gegeben. Dadurch erfolgt Abscheidung der Teerbestandteile, und nach Abtrennung der teerigen Anteile kann die verdünnte Säurelösung noch weiter ausgenützt werden. Man kann sie, wo der hohe Preis der Säure es gestattet, durch Konzentration wieder für die Raffination verwertbar machen, zumeist wird aber ein solches Verfahren unrentabel sein. Die abgeschiedenen Teerprodukte verarbeitet man als Heizöl.

Gewöhnlich wird der Säureteer mit Abdampf erhitzt und dadurch eine vollständige Verkokung der noch gelösten organischen

Verunreinigungen bewirkt. Es bildet sich auf der Oberfläche der Säure eine zusammenhängende Koksschicht, die leicht von der darunter angesammelten Säure getrennt werden kann. Bei der Erhitzung der Säure entwickelt sich reichlich schweflige Säure. Die abgeschiedene Säure kann wieder in der Raffination verwertet werden, während der angesammelte Koks verfeuert wird[1]). Eine Reihe weiterer einschlägiger Verfahren, die die Regenerierung der Schwefelsäure betreffen, behandeln die D. R. P. 221 655, 261 777 und das amerikanische Patent 1 031 413.

b) Gewinnung sulfurierter Verbindungen. Die Mineralölbestandteile, die sich aus dem Säureteer wieder abscheiden lassen, bieten zunächst sehr wenig Aussicht auf besondere Verwertungsmöglichkeiten. Von größerem Interesse sind vielleicht die sulfurierten Produkte, die als wasserlösliche Sulfosäuren aus ihnen nach dem Verfahren von Petrow[2]) gewonnen werden können. Nach diesem zieht man zuerst den Säureteer mit Naphthadestillaten oder Mineralölen aus und gewinnt aus diesem Auszug in gleicher Weise, wie es für die Hauptmenge der mit der Schwefelsäure oder mit Schwefelsäureanhydrid behandelten Öle selbst gilt, die Säuren mit einem organischen, in Wasser leicht löslichen Lösungsmittel wie Alkohol oder Aceton. Die gebildeten Sulfosäuren können aber, wie sich des weiteren gezeigt hat, auch direkt mit wenig Wasser den Mineralölen entzogen werden. Die so in sehr einfacher Weise gewonnenen Sulfosäuren sollen organische Säureester spalten und in ihrer wässerigen wie in ihrer Lösung in Alkalien bedeutendes Emulsionsvermögen und hohe Waschkraft besitzen.

Die besondere Hervorhebung dieser Produkte an dieser Stelle ist darum berechtigt, weil nach Feststellungen von Budowski sie zum vorwiegenden Teil die sulfurierten Verbindungen bilden, die man bekanntlich in den rohen Naphthensäuren findet. Ihre Anwesenheit bedingt dann u. a., daß solche Naphthensäuren wasserlösliche, saure Bestandteile aufweisen, die man nicht mit

---

[1]) Vgl. Kissling, Petroleum **13**, 210 (1917).

[2]) Grigori Petrow, Nowo-Girejewo, D. R. P. 264 789, Kl. 12o und D. R. P. 271 433, Kl. 12o.

wasserlöslichen Naphthensäuren, die es an sich kaum gibt, verwechseln darf.

c). Verarbeitung der Abfallaugen. Für die Verwertung der Abfallaugen kommt zuerst einmal die vollständige Ausnützung des vorhandenen wirksamen freien Alkalis in Betracht, dann die Regenerierung des verbrauchten Teils. Durch wiederholte Benutzung der Abfallaugen sollen bis 70% des verbrauchten Alkalis eingespart werden können[1]). Die Abfallaugen der Benzin- und Leuchtölfraktionen dienen vorteilhaft zum Vorlaugen der schweren Öle.

Besonders vorteilhaft lassen sich diese Abfallaugen nach Hausman zum Vorlaugen von mit schwarzer, regenerierter Säure raffiniertem Petroleum verwenden, das zur Erzielung eines guten Natrontestes immer einen gewissen Überschuß (ca. 40%) an Natronlauge im Vergleich mit der Menge gebraucht, die durch Titration des gesäuerten, gegen Methylorange neutral gewaschenen Destillats erhalten wurde. Bei der Verarbeitung der Abfallaugen auf Naphthensäuren erzielt man zudem eine Anreicherung derselben um $1^1/_2$%.

Die Laugen der Schmieröle werden in Baku entweder für sich oder mit den Säureharzen zu Brennmaterial oder auf Seifenfüllmaterial oder auch zu billigen Schmierölen (Seifenölen) verarbeitet. Letztere waren in England und Deutschland wegen ihrer emulsionsbildenden Eigenschaften besonders als Bohröle sehr beliebt und können durch Zusatz von Ammoniak oder Lauge und Harzseife in wasserlösliche Öle verwandelt werden[2]).

Die Calcination der Abfallaugen zur Regenerierung des Ätznatrons, das dabei zunächst als Natriumcarbonat zurückgewonnen wird, ist in Baku schon seit längerem ausgeübt worden. Auch erfolgte die Regenerierung der Lauge elektrolytisch nach einem Vorschlage von Gurwitsch[3]).

---

[1]) Hausman, Petroleum 7, 13 (1911).
[2]) Über die Verwendung von Seifenölen und das chemische Verhalten derselben berichtet Pyhälä, Petroleum 3, 572.
[3]) Gurwitsch, D. R. P. 145 749.

d) Das meiste Interesse beansprucht aber die Gewinnung von Naphthensäuren beziehungsweise von Naphthenseifen aus den Raffinationslaugen wegen ihrer verschiedenen technischen Verwertbarkeit. Dafür kommen vor allem die Abfallaugen solcher Destillate in Betracht, welche verhältnismäßig reich an Naphthensäuren sind, in erster Linie also die aus russischer, ferner auch aus rumänischer und galizischer Naphtha, während das amerikanische Erdöl sehr arm an sauren Bestandteilen ist.

Für Masut und Naphtha gibt Lidow[1]) den Gehalt der Naphthensäuren zu 0,83—1,3% an; besonders finden sie sich in schweren Fraktionen des Kerosins und Solaröls. Für galizisches und deutsches Erdöl siehe Angaben über deren Säuregehalt S. 37 und 29.

B. Der Säure- und Laugungsprozeß in der Technik.

Es dürfte von Interesse sein, einiges über den Säure- und Laugungsprozeß in der Technik hier anzuführen, da der Bezug des gesamten Materials an Naphthensäuren ausschließlich von der Lieferung durch die Erdölraffinerien abhängig ist und die Qualität der im Handel erhältlichen Naphthensäuren von der Art der Raffination wesentlich beeinflußt wird.

Beschreibung einer Ölraffinationsanlage (Abb. 4): Das ankommende Rohöl gelangt zunächst in das Sturzbassin *1*, wird mittels Pumpe in den Rohölhochbehälter gehoben, um von hieraus je nach Bedarf in die Neutralisationsbottiche *5* geleitet zu werden. *4* ist ein Laugengefäß, worin die in den Bottichen *5* zuzusetzende Lauge vorbereitet wird. Nach erfolgter Neutralisation zieht man das Öl in die vorevakuierten Waschbehälter *8* und läßt den ausgeschiedenen Soapstock zunächst in den Soapstockzwischenbehälter, um ihn von hier aus in den Soapstockspaltapparat zu schicken. In den Waschapparaten *8* wird das neutralisierte Öl mittels warmem Wassers ausgewaschen und hiernach in den Bleichapparat *11* gezogen. Das zu Boden sinkende Waschwasser wird abgelassen und gelangt in ein schmiedeeisernes Scheidegefäß mit Zirkulationskammern, um das mit dem Wasch-

[1]) Lidow, Chem. Zentralblatt 1905, II, 1610.

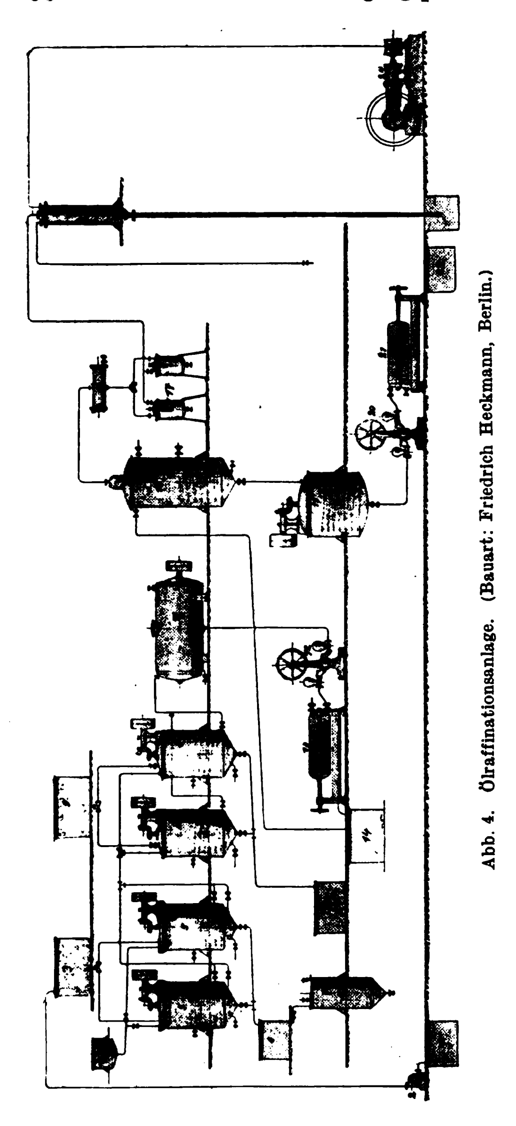


Abb. 4. Ölraffinationsanlage. (Bauart: Friedrich Heckmann, Berlin.)

wasser abgehende Öl wiederzugewinnen. Im Bleichapparat *8* wird unter Zusetzung von Bleichmitteln, z. B. Fullererde oder Floridaerde, und kräftigem Durchrühren das Öl gebleicht. Nach stattgefundener Bleichung wird das gebleichte Öl mittels Pumpe *12* durch eine geheizte Filterpresse *13* geschickt, um wieder von dem Bleichmittel getrennt zu werden. Das filtrierte Öl gelangt in den Zwischenbehälter *14*, um von hier aus in den vorevakuierten Desodorisierungsapparat *15* eingezogen zu werden. Hier wird das Öl durch Erhitzen auf hohe Temperatur und durch Einblasen überhitzten Wasserdampfes geruchlos gemacht. Die sich entwickelnden Dämpfe steigen in den Oberflächenkondensator *16*. Das Kondensat wird in den beiden Rezipienten *17*, welche mit Umstellungsvorrichtung versehen sind, aufgefangen, während die Luftpumpe *24* für die Aufrechterhaltung des Vakuums sorgt. Das so geruchlos gemachte Öl wird dann in die Kühlwanne *19* abgelassen, auf be-

stimmte Temperatur heruntergekühlt und nochmals filtriert, wozu die Preßpumpe *20* und die Filterpresse *29* erforderlich sind. Das filtrierte Öl wird entweder in einem Reinölbehälter *23* aufgefangen oder gelangt direkt in Transportfässer.

1. Nach Kissling[1]) erfordern die rohen Schmieröle einen höheren Prozentsatz an Schwefelsäure für die Raffination als die Leichtöle; es werden nämlich gegenüber 0,6—1,0 für Rohbenzin und 2,0—4,0% für rohe Leuchtöle, für Schmieröle 5—10% gebraucht.

Nach Schmitz[2]) beträgt der Verlust bei der Reinigung von russischen Maschinenölen für die Schwefelsäurereinigung durchschnittlich 3—4% für die Neutralisierung, einschließlich der alkalischen Waschungen 6—8%. Das aus der Abfallauge einschließlich der ersten Waschung abgeschiedene Gemisch von Öl und Naphthensäuren machte 4,5% des Maschinenöls aus, die zweite Waschung enthielt gewöhnlich 0,2—0,25%, die dritte nur noch 0,1% Öl und Naphthensäuren. Bei längerem Stehen der Abfallauge steigt durch die oxydierende Wirkung der Luft der Säuregehalt etwas.

2. Nach Kissling[3]) erfolgt die Raffination der rohen Schmieröle von geringerer Viscosität in gleicher Weise wie die der leichteren Öle bei einer Temperatur von 30—40°. Zur Säureersparnis wird häufig mit etwas Raffinationssäure von Benzin vorraffiniert. — Die Laugung findet nicht in demselben Behälter wie die Säureraffination statt, wegen des hartnäckigen Anhaftens der Säureteerreste an den Wandungen der Raffinationsgefäße.

Zur Laugung wird das Öl mit heißer 3—5 proz. Lauge unter kräftigem Rühren gemischt und nach Absitzenlassen der Lauge und Ablassen derselben mehrmals mit heißem Wasser gewaschen, worauf das Öl durch Rühren mit einem Luftstrom bei 80—90° geklärt, „blankgestellt“ wird.

Bei viscoseren Ölen, wie den spezifisch schweren Rohschmierölen aus russischen Erdölen, können beim Laugen durch

---

[1]) R. Kißling, Petroleum **13**, 205 (1917).

[2]) P. M. Edm. Schmitz, Les matières grasses 1912, S. 2875; Seifensieder-Ztg. 1913, S. 611.

[3]) R. Kissling, Aus der Technik der Raffination des Erdöls. Petroleum **13**, 205 (1917).

Bildung schwer wieder scheidbarer Emulsionen Schwierigkeiten entstehen; besonders treten sie dann auf, wenn das Öl mit zu viel Säure behandelt wurde, „übersäuert“ ist. Zur Vermeidung dieses Übelstandes entnimmt man vor jedesmaligem neuen Säurezusatz eine Probe und bringt sie auf eine Glasplatte, um zu beobachten, ob eine scharfe Trennung zwischen Öl und Säureteer erfolgt. — Sobald dieser Punkt erreicht ist, wirkt weiterer Säurezusatz nur schädlich. Man wird nicht fehlgehen, in der „Übersäuerung“ eine Sulfonierung von Ölbestandteilen zu erblicken, da solche Sulfosäuren, wie schon im Vorhergehenden erwähnt, die Fähigkeit besitzen, Mineralöle zu emulgieren.

3. Als bewährte Vorschrift für die Laugung solcher schwerer Mineralöle führt Kissling folgendes an:

Das gesäuerte Öl wird mit 3% einer 15 proz. Natronlauge gemischt und dann Dampf eingeleitet. Durch Besichtigung häufig entnommener Proben auf einer Glasplatte wird die Trennung zwischen Öl und Seifenlauge verfolgt. Sobald dieser Vorgang seinem Höhepunkt nahe zu sein scheint, wird der Dampf abgestellt; bei fortgesetzter Dampfzufuhr tritt die Gefahr ein, daß Emulsionsbildung erfolgt; verpaßt man aber den kritischen Punkt nicht, sondern unterbricht die Dampfzufuhr rechtzeitig, so scheiden sich Öl und Seife glatt. Auch wird empfohlen, die Seifenmenge durch Zusatz von Olein oder Naphthensäure zu vermehren.

Ein sicheres, aber kostspieliges Mittel zur Vermeidung störender Emulsionsbildungen ist das Waschen der raffinierten Öle mit alkoholischer Lauge.

Nach dem Laugen muß das Öl noch mit Wasser gewaschen werden. Auch hierbei können noch nachträglich Emulsionen auftreten (wohl durch den Gehalt der Raffinationsöle an wasserlöslichen sulfurierten Bestandteilen, die stark emulgierende Eigenschaften besitzen. Vergleiche die Bildung von wasserlöslichen Mischungen der Naphthensäuren mit Kohlenwasserstoffen S. 46). Ein Kunstgriff zur Vermeidung solcher Störungen ist das Besprengen des Öls mit heißem Wasser; oder man unterschichtet mit großen Mengen heißem Wasser, um so allmählich die Seifenteile, die noch im Öl gelöst sind, herauszuziehen. Bei ungenügendem Auswaschen zeigt sonst das Öl nach dem Erkalten die Erscheinung des „Brechens“, nämlich die Ausscheidung von Natriumsulfat und petrolsaurem Natron.

4. Im Gegensatz zu dem Vorschlag zur Vermeidung der Emulgierung, die Menge der Seife in der Lauge durch besondere Zusätze zu vermehren, wird auch empfohlen, zu diesem Zwecke den Rohölen sogar erst die sauren Bestandteile zu entziehen, bevor sie gesäuert werden, und sie deshalb mit Natronlauge oder Kalkmilch vorzubehandeln. Es herrscht Unklarheit darüber, welchem Verfahren der Vorzug gebührt. Vielleicht liegt die Sache auch so, daß in dem einen Fall das eine, im anderen Fall bei einem anders zusammengesetzten Öl das andere vorteilhafter ist. Für die Entziehung der sauren Bestandteile vor der Raffination tritt besonders Pyhälä[1]) sehr energisch ein. Nach seiner Ansicht findet eine beträchtliche Einwirkung der Schwefelsäure auf die Naphthensäuren bei der Raffination statt. Bei der Behandlung von Kerosindestillaten mit 0,4% gewöhnlicher Schwefelsäure von 94% sollen 30% der vorhandenen Naphthensäuren sulfuriert und von der Raffinationssäure gelöst werden; der Rest bleibt im Destillat in Lösung. Von besonderem Interesse ist, daß bei der Einwirkung der Schwefelsäure auf die Naphthensäuren auch Verbindungen entstehen, welche einen ekelhaften Geruch besitzen, so daß dadurch wesentlich der üble Geruch der Naphthensäuren bewirkt werden dürfte. Dr. Alexander Veith[2]) hat schon im Jahre 1890 vorgeschlagen, die Kerosindestillate mit Lauge und dann erst mit Schwefelsäure zu behandeln. Neuerdings hat dies dann wieder v. Kozicki[3]) bei der Gewinnung der Naphthensäuren aus galizischem Erdöl zur Anwendung gebracht. Der Einfluß, den diese Sulfurierungsprozesse auf den Geruch der Naphthensäuren haben — es ist von ihnen noch weiter unten die Rede —, hängt sicher noch von der Herkunft des Erdöldestillates ab, und ferner wesentlich auch davon, ob es sich um ein Leuchtöl oder Schmieröl handelt. Nur bei letzteren scheint die Sulfurierung den besprochenen nachteiligen Einfluß auszuüben. Die dabei in Mitleidenschaft gezogenen Bestandteile sind nicht unter den Naphthensäuren im engeren chemischen Sinne zu suchen.

5. Die Gewinnung von Seifen aus den Abfallaugen der Leichtöle, die eventuell mit einigen Prozenten der Laugen von Schmier-

[1]) Pyhälä, Petroleum 7, 1506.
[2]) Veith, Dinglers Polytechn. Journ. 277, 567 (1890).
[3]) v. Kozicki, Seifensieder-Ztg. 44, 377 (1917).

ölen, die ein wertvolleres Produkt liefern, vermischt werden, geschieht in den Bakuer Raffinerien durch Eindampfen der von den abgesonderten Mineralölen getrennten Laugen in mit Dampfschlangen versehenen Pfannen unter Zusatz von Kochsalz. Dieses wird in Körben oder Säcken in die Flüssigkeit hineingehängt und letztere soweit eingedampft, bis sich naphthensaures Salz abscheidet und das Salzwasser abgelassen werden kann. Die Seife wird weiter eingedampft, bis sie beim Erkalten transparent erscheint. Sie wird dann als transportfähige Ware in Holzbottiche gefüllt.

Die Schmierölabfallaugen werden selten für sich verarbeitet. Sie scheiden sich bei gelinder Wärme in drei Schichten; zu oberst befindet sich eine Schmieröle enthaltende Emulsion, dann folgt ein breiartiger Seifenleim, darunter das natriumsulfat-haltige Bodenwasser. Der Seifenleim wird durch Aussalzen und sehr vorsichtiges Ausmachen gereinigt. Über Anwendung künstlicher Kühlung zur direkten Abscheidung der Naphthenseifen aus den Laugen siehe Seite 94.

Die Herstellung gut schäumender und geruchloser Naphthenseifen wurde zuerst in der Jefimowschen Fabrik in Baku durchgeführt[1]). Eine größere Anzahl eiserner Kästen von besonderer Konstruktion wurde zu $^{2}/_{5}$ mit schwacher NaOH beschickt und diese bei einer bestimmten Temperatur gehalten. In jeden Kasten wurde unter Durchmischen so viel von dem Rohdestillat eingeleitet, daß die Lauge vollständig abgesättigt war, worauf der nächste Kasten beschickt wurde. Ein Kasten vermag innerhalb 24 Stunden $4^{1}/_{2}$ Touren zu liefern. Das Destillat verliert $2^{1}/_{2}$% an Gewicht. 1912 erhielten Gebr. Nobel bei Entsäuerung von 1 000 000 Pud Destillaten auf diesem Wege gegen 400 000 Pud Seifenlösung mit etwa 6,3% Naphthensäuren. Das Produkt wurde wie früher eingedampft und ausgesalzen. Das erhaltene Produkt nannte sich Milonapht, während die freien Säuren als Acidol bezeichnet wurden. Eine Analyse der Seife ergab 38% Wasser und 30% Unverseifbares.

Schweren Destillaten, die mit einem Gemisch von Monohydrat und Oleum gesäuert wurden, setzte man vor dem Laugen Alkohol und Olein zu; ersterer wurde aus der Seife durch Destillation zurückgewonnen. Nach einem patentierten Verfahren von

[1]) Hviid, Petroleum **15**, 45 (1920).

G. Petrow wurden die Destillate zuerst mit Alkohol und Aceton behandelt und dadurch die Emulsionsbildner entfernt; die alkoholischen Auszüge erweisen sich als gute Fettspalter (Kontaktspalter D. R. P. 264 789 und 271 433 von 1914). (Vgl. hierzu S. 77.)

6. Die besprochene Verwertung der Abfallaugen findet aber bislang nur in sehr geringem Umfang statt. Nach Kisslings Schilderung überantwortet man in den meisten Raffinerien die Abfallaugen noch immer den Abwässern. Wo das nicht der Fall ist, begnügt man sich für ihre Verwertung damit, daß man unter Mitbenutzung des aus der Abfallsäure (dem Säureteer) ausgeschiedenen Säureharzes die Abfallauge bzw. die durch Raffinationssäure abgeschiedenen Harze und rohen Naphthensäuren auf Heizmaterial verarbeitet.

Der Vorschlag, die Teersäuren und Abfallaugen miteinander zu mischen und zur Gewinnung eines Zwischenproduktes für die Sodadarstellung zu calcinieren (nach Leblanc), ist technisch nicht vorteilhaft.

Ohne Zweifel verdient die Verwertung der Abfallaugen zur Gewinnung von Naphthensäuren bzw. von Naphthenseifen den Vorzug vor allen übrigen Verwertungsweisen. In Rußland ist die Verwendung von Naphthenseifen als Zumischung zu billigen, geringwertigen Seifen in nicht unbeträchtlichem Umfange schon seit langem in Gebrauch. Die Menge der erzeugten Seifensurrogate Bakus, die 1908 nur 400 000 Pud betrug, wird für das Jahr 1912 auf 623 280 Pud beziffert[1]), doch ist die dafür verarbeitete Menge Naphthensäure erheblich geringer, da außerdem auch andere Zusatzöle verwendet wurden.

Diese Seifensurogate stellen nach Charitschkow[2]) nichts anderes dar, als eingedampfte, bei der Reinigung von Petroleum und Schmieröl entstandene, stets alkalisch reagierende Laugenabfälle mit allen darin enthaltenen chemischen und mechanischen Beimengungen, vor allem Wasser, Natriumsulfat, Kochsalz und an Naphthensäuren gebundenem Natron dar. Durch Eindampfen und nachträgliches Trocknen wird die Masse so hart, daß sie sich kaum mit dem Messer schneiden läßt, beim Stehen an der Luft wird sie jedoch bald weich, feucht und zerfließt. Absatz fand sie

[1]) N. Chercheffsky, Seifensieder-Ztg. **36**, 765 (1911); vgl. ferner Seifensieder-Ztg. **40**, 530 (1913).

[2]) Petroleum **11**, 877.

in Friedenszeiten nur im Innern Rußlands, vor allem im Wolgagebiet und im Moskauer und Warschauer Industriegebiet und hatte sich zudem kurz vor dem Kriege Eingang nach Sibirien verschafft. Eine Ausfuhr nach dem Auslande verbot der auf Halbfabrikate liegende verhältnismäßig hohe Zoll und die durch den hohen Wassergehalt verteuerten Transportkosten.

Nach dem Geschäftsberichte der Naphthaproduktengesellschaft Gebrüder Nobel, St. Petersburg, für 1913[1]) betrug bei einer Gesamtproduktion von 18,31 Millionen Pud (bzw. 17,94 Mill. Pud i. J. 1912) Petroleumdestillaten und 6,49 (bzw. 7,03) Mill. Pud Schmieröldestillaten neben zahlreichen verschiedenen Destillationsprodukten die von ihr erzeugte Naphthensäuremenge nur 30,068 (bzw. 8792) Pud (1 Pud = 16,38 kg).

C. Reinigung der Naphthensäuren und Naphthenseifen.

1. Reinigung der Säuren.

a) Einer allgemeinen Verwendung der Naphthensäuren steht zunächst der ihnen hartnäckig anhaftende, schon des öfteren erwähnte üble Geruch im Wege. Im D. R. P. 179 564, Kl. 12o, Gr. 11, vom 18. XI. 1905 schlägt Halvor Breda, Charlottenburg, vor, ein Ersatzmittel für Fettsäuren aus rohen Naphthensäuregemischen dadurch zu bereiten, daß dieses Gemisch mit oxydierenden Mitteln unter Vermeidung einer Spaltung in niedrig-molekulare Fettsäuren behandelt wird, worauf noch eine Reinigung durch Destillation folgen kann. Die rohen Naphthensäuren, die wegen ihres üblen Geruches sehr wenig brauchbar sind, werden namentlich mit Kaliumpermanganat behandelt. Erhöhte Temperatur und Konzentration soll die Oxydationswirkung fördern. Zur Reinigung empfiehlt sich nach beendeter Oxydation Destillation mit überhitztem Wasserdampf. Die Säuren sollen durch diese Behandlung, die im übrigen durch keinerlei besondere Angaben in der Patentschrift näher erläutert ist, den penetranten Geruch verlieren. Sie sollen jetzt in Verbindung mit anderen Fettsäuren, Triglyceriden, Wachsarten und Harzen zur Seifenfabrikation, zur Fabrikation von Putzmitteln, Schmiermitteln, Einfettungsmitteln usw. benutzt werden können, über-

[1]) Vgl. Seifenfabrikant 1914, S. 478.



haupt zu jedem Zwecke brauchbar sein, zu dem man bisher Fettsäuren oder Ölsäuren benutzt hat. Der völlig geruchlose Destillationsrückstand soll als Fettsäurematerial für alle Zwecke dienen können, wo dunkle Fettsäuren verwendbar sind. Die Wirksamkeit des Verfahrens wird von Chercheffsky[1]) in Zweifel gezogen. Jedenfalls kann es auf diesem Wege nicht gelingen, aus den Naphthensäuren auch einen Ersatz für feste Fettsäuren, z. B. für Stearinsäure, in der Kerzenfabrikation zu gewinnen. Die Angabe Wischins (Die Naphthene 1901), daß bloße Destillation den Säuren den unangenehmen Geruch nimmt, wird von ihm selbst als irrig berichtigt[2]). Charitschkow hat durch mehrmaliges Destillieren bei 100 mm Druck Rohnaphthensäuren farb- und geruchlos erhalten[3]).

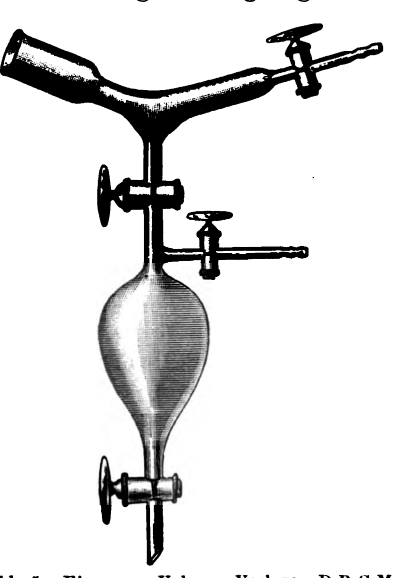


Abb. 5. Eine neue Vakuum-Vorlage. D.R.G.M. (Paul Altmann, Berlin.)

Über die Destillation der Naphthensäuren berichtet Kohen, daß nach seinen Erfahrungen sich die Destillation am besten so gestaltet, daß im Vakuum gearbeitet wird. Eine relativ geruchfreie Naphthensäure erhält man, wenn man in einem möglichst guten Vakuum zunächst die niedrig siedenden Säuren abtreibt und dann nach Einschaltung einer Dampfzuleitung die weiteren Fraktionen mit Wasserdampf abbläst. Man erhält so vollkommen farblose Naphthensäuren, die auch in bezug auf Geruch sich von normalen Produkten wesentlich unterscheiden; riechende Anteile finden sich hauptsächlich in den niederen Fraktionen. Eine brauchbare Vacuum-Wechselvorlage zeigt Abb. 5. Der Apparat besteht aus einem Ansatz, in den das

[1]) Chercheffsky, l. c.
[2]) Chem.-Ztg. 1904, 1815.
[3]) Charitschkow, Chem. Zentralblatt 1898, I, 1191.

Kühlrohr eingesetzt wird, einem wurstähnlichen, in der Mitte, etwas mehr als die beifolgende Skizze zeigt, erweiterten Teil, an dessen gegenüberliegender Seite der zum Vakuumapparat führende Ansatz mit Hahn sich befindet, und einem an der Ausbauchung des wurstähnlichen Teiles befindlichen Aufnahmeteil. Dieser Teil des Apparates ist durch zwei Hähne verschlossen. Außerdem befindet sich noch ein Ansatz mit Hahn an dem Oberteil, durch welchen die Luft aus dem Aufnahmeteil herausgezogen werden kann.

Das Arbeiten mit dem Apparat gestaltet sich folgendermaßen. Zunächst wird der untere Hahn und der Hahn des Ansatzes geschlossen, und nachdem die ganze Apparatur auf Dichte geprüft ist, wird aus dem oberen Ansatz die Luft entfernt. Zeigt das Manometer das erforderliche Vakuum, so wird mit dem Destillieren angefangen. Soll eine Fraktion abgeschnitten werden, so wird, ohne Unterbrechung der Fraktionierung, der obere Hahn geschlossen, der Hahn des Ansatzes geöffnet und sodann die Fraktion durch den unteren Hahn abgelassen. Ist dies geschehen, so wird der untere Hahn geschlossen, der Ansatz mit dem Vakuumapparat in Verbindung gebracht und nach Erreichen des normalen Vakuums geschlossen, während der obere Hahn geöffnet wird und man die inzwischen in der Ausbauchung gesammelte weitere Menge durchlaufen läßt. Man kann somit mit einer verhältnismäßig kleinen Vorlage unbegrenzte Mengen Fraktionen in beliebiger Größe auffangen.

b) Zur Geruchsdämpfung der Naphthensäuren für sich oder in Gemisch mit anderen Fettsäuren werden die Öle mit salpetriger Säure, Halogen oder unterchloriger Säure in solchen Mengen behandelt, daß sie gerade zur Geruchsdämpfung ausreichen[1]).

Die Ausführung erfolgt vorteilhaft so, daß man einen mit den genannten Stoffen beladenen Luftstrom durch die Öle bläst: man kann auch mit einer wässerigen Lösung solcher Salze, welche salpetrige Säure, unterchlorige Säure usw. mit Säuren entwickeln, arbeiten. Bei Verwendung von z. B. Natriumnitrit wirkt dabei das Alkali gleichzeitig verseifend. Während durch die Fettsäure die salpetrige Säure in Freiheit gesetzt wird, verbindet sich erstere gleichzeitig mit dem Alkali zur Seife. Es genügt ein Zusatz

[1]) Erdölverwertungsgesellschaft Berlin, D. R. P. 305 771, Kl. 12o ab 16. IX. 1916.

von weniger als 1% des Salzes von der Menge der zu behandelnden Öle. Die überraschende Tatsache, daß Naphthensäure die Eigenschaft besitzt, selbst stärkere anorganische Säuren aus den Salzen zu verdrängen, ist neuerdings durch Versuche von Budowski einwandfrei bewiesen.

c) Zur Reinabscheidung der Naphthensäuren aus der Rohsäure[1]) und Abtrennung der neutralen Beimengungen mischt man die Rohsäure mit Anilin oder Toluidin in einem Rührwerk und destilliert aus der in der Ruhe abgeschiedenen unteren Schicht das Lösungsmittel ab. Die Naphthensäuren bleiben in einem Reinheitsgrade von 98 bis 99% zurück und können durch Wiederholung der Operation fast völlig frei von Mineralölen erhalten werden.

d) Ein Verfahren zur Reinigung von Naphthensäuren betrifft die deutsche Anmeldung O 9373, Kl. 12o, Gr. 23[2]).

2. Geruchlosmachen von Seifen.

Über den Einfluß des Laugens vor dem Säuren auf den Geruch vergleiche Seite 93.

a) Zur Verringerung des üblen Geruchs der Naphthensäuren wird empfohlen, sie mit größeren Zusätzen von anderen Fetten und Ölen, von Talg, Cocosöl, Sonnenblumenöl, Leinöl, Crotonöl und anderen zu verarbeiten[3]). Nach Erfahrungen während des Krieges in der K. K. Militärseifenfabrik in Krakau eignet sich besonders auch ein Zusatz von Harzseife zur Naphthenseife im Verhältnis 1 : 3. Das Ergebnis war am günstigsten bei weiterem Zusatz von 1 bis $1^1/_2$ Teilen Fullererde zu der Harzseifenmischung. Mit Kernseife zu gleichen Teilen gemischt gab Naphthenseife eine feste Seife, die ein besseres Schaumvermögen und bessere Waschfähigkeit als gewöhnliche Kernseife besaß[4]).

b) Aus neuerer Zeit stammen zwei Verfahren, die sich allgemein mit Verbesserung von Seifen befassen, ohne auf Naphthenseifen Bezug zu nehmen.

---

[1]) Hugo Bauer, Kolin: D. R. P. 302 210, Kl. 12o, ab 12. XII. 1916.

[2]) Ölwerke Stern-Sonneborn, Hamburg vom 25. II. 1915, veröffentlicht im Reichsanzeiger vom 30. VI. 1919.

[3]) Davidsohn, Seifensieder-Ztg. **36**, 1552 (1909); vgl. auch Seifensieder-Ztg. **40**, 905 (1913).

[4]) F. A. Kolbe, Seifensieder-Ztg. **44**, 377 (1917); Schneider, l. c., 216.

Nach dem ersten[1]) bewirkt ein Zusatz von Alkalisalzen der Persäuren (Percarbonate, Persulfate, Perborate) in Menge von etwa $^1/_2$% der verwendeten Fette oder Öle während der Verseifung eine Ausbleichung der dunklen Seifen, die mit anderen alkalischen Oxydationsmitteln, wie Natriumsuperoxyd, nicht zu erreichen ist.

Nach dem zweiten Verfahren[2]) läßt sich das zur Reinigung von Fetten angewandte Dämpfverfahren auch zur Geruchsverbesserung von Seifen anwenden. Während das längere Sieden der Seifen im Kern oder Leim keine wesentliche Geruchsverbesserung herbeiführt, da die Siedetemperatur von 100° zur Verflüchtigung der riechenden Stoffe nicht ausreicht, gelingt dies bei Temperaturen von 200° und darüber. Man erhitzt zu diesem Zwecke die Seifenlösung im Autoklaven auf diese Temperatur und läßt durch ein Ventil den hochgespannten Dampf entweichen, der die Geruchssubstanz mit wegführt.

c) Nahe verwandt mit diesem Verfahren ist das der deutschen Neuanmeldung T. 216 63, Kl. 12o[3]), nach welcher die Behandlung der naphthensauren Salze mit überhitztem Wasserdampf oder einem anderen überhitzten Gas zur Gewinnung geruchloser Naphthensäuren und deren Salze unter vorläufigen Schutz gestellt ist. Von seiten der interessierten Industrie ist gegen die Erteilung eines Patentes Einspruch erhoben worden.

3. Entfärben der Naphthensäuren.

a) Für das Entfärben der rohen Naphthensäuren wird das aus einem Hydrosilikat bestehende Präparat Tonsil empfohlen[4]).

b) Auch wird der Vorschlag gemacht, das Kalksalz der Naphthensäure mit Mineralölen auszuziehen, um sodann durch die Zersetzung des behandelten Salzes lichte Säuren

[1]) D. R. P. 200 684, Kl. 23e, Gr. 1 vom 12. VIII. 1906 (Vereinigte Chemische Werke A.-G., Charlottenburg).

[2]) D. R. P. 305 702, Kl. 23e, Gr. 1 vom 11. X. 1916 (Dr. Karl Stiepel, Berlin-Steglitz).

[3]) Von Dr. Karl Thieme, Zeitz, angemeldet am 7. XI. 1917, ausgelegt am 10. VI. 1919.

[4]) Seifensieder-Ztg. **43**, 377 (1916).

zu erhalten. Das bei 80—90° mittels Calciumchlorid oder Kalkmilch aus der Natronsalzlösung gefällte Kalksalz wird zur Trennung von den eingeschlossenen Mineralölen ausgeschleudert und zur Erzielung ganz heller Produkte mit Benzin, Benzol oder Petroleum ausgelaugt. Die von den Mineralölen befreite und auf diesem Wege gereinigte Kalkseife wird dann mit Wasser und etwas überschüssiger Schwefelsäure zersetzt[1]).

D. Angaben aus der Praxis.

Nach einem Bericht von Kolbe hat die österreichisch- ungarische Heeresverwaltung[2]) die Verwendung von Naphthensäuren aus galizischen Petroleumdestillaten in größerem Maßstabe zur Herstellung der Armeeseife herangezogen. Danach wurden 100 Teile Petroleumdestillat in dem Agitator vor der Raffinierung mit der konzentrierten Schwefelsäure mit 0,04 T. Natronhydrat in Form einer Lauge von 20° Bé mit Preßluft kräftig durchgemischt und aus den vereinigten Laugenauszügen mehrerer Ansätze mit entharzter Abfallsäure die Naphthensäuren abgeschieden (spez. Gew. 0,94). Ausbeute 0,02%. Die Ausbeute aus dem Gasöl war wesentlich günstiger, 0,1%. Nach diesem Betriebsergebnisse schätzte der Verfasser die Mengen Naphthensäuren, welche in den österreichischen und ungarischen Raffinerien insgesamt zu gewinnen waren, wie folgt:

Monatlich 11 000 Waggon Erdöl mit 40% Petroleum und 13% Gasöldestillat liefern aus 4000 Waggon Petroleum und 1430 Waggon Gasöl im günstigsten Falle 8800 kg aus den Petroleumdestillaten und 14 300 kg aus den Gasölen; das wären also etwa gegen 300 000 kg jährlich. Die Herstellung der Naphthenseifen aus den Rohsäuren erfolgt durch Umsetzung mit heißer konzentrierter Sodalösung unter Anwendung der stöchiometrischen Menge und Eindampfen unter Umrühren über freiem Feuer, bis eine Probe beim Erkalten fest wird. Das erhaltene Produkt ist schmutzigbraun und besitzt einen eigentüm-

[1]) Welwart, Seifensieder-Ztg. **43**, 367 (1916).
[2]) Kolbe, Seifensieder-Ztg. **44**, 377 (1917).

lichen Geruch. Unter den Verwendungsweisen der Naphthensäuren wird hier außer einem Zusatz von ihnen zu Tovotefett (konsistenten Schmiermitteln) auch die Verwendung eines Naphthensäure enthaltenden Gasschutzfettes zum Schutze der Feuerwaffen gegen Gasangriffe mit Chlor erwähnt.

Für die Bereitung naphthensäurehaltiger, konsistenter Schmierseifen sei als Beispiel folgende Vorschrift[1]) angeführt: 10 Teile Naphthensäure und 3 Teile Talg werden mit 8,5 Teilen NaOH von 20° Bé verseift. Der erhaltene Seifenleim wird mit einer Lösung, bestehend aus $12^1/_2$ Teilen Wasserglas (36—38° Bé), 2 Teilen Natronlauge (20° Bé) und 66 Teilen Wasser gestreckt.

Ein Seifenersatz aus naphthensaurem Natron kann durch Vermischen mit Ton, Talkum, Schlämmkreide, feiner Kieselkreide oder ähnlichen Stoffen im Verhältnis 1 : 2 erhalten werden. Ebenso kann man bei Mitverwendung von Wasser oder schwacher Potaschelösung eine solche in Pasten- oder Salbenform erzeugen und zuletzt durch Beimischung von trockner Soda, Glaubersalz usw. ein Waschpulver erzielen.

VII. Verwendung.

A. Die hauptsächlichste Verwendung der Naphthensäuren findet zur Darstellung von Seifen statt. — Die Natronseifen sind ein gut schäumendes, sehr mildes Waschmittel, ihrer Verwendung stehen jedoch — wie schon früher hervorgehoben — (siehe S. 3), der stark anhaftende widerliche Geruch entgegen. Haben die Naphthenseifen schon als mindere Schmierseifen bereits seit längerem eine beschränkte Verwendung gefunden, so hat man sich während des Krieges, als man große Anstrengungen machte, um die Menge der vorhandenen Rohstoffe für die Seifenfabrikation möglichst zu vermehren, mit der Verbesserung der Naphthensäuren in dieser Hinsicht intensiv beschäftigt. Die Erfolge, die man dabei erzielt hat, konnten aber vorläufig infolge der gebundenen Wirtschaft nicht in größerem Maßstabe zur praktischen Verwertung benutzt werden, vielmehr dienten die

[1]) Seifensieder-Ztg. 1920, S. 813.



erlangbaren Naphthensäurenvorräte hauptsächlich zur Erzeugung von Bohrölen.

B. In dieser Beziehung ist es von Interesse, wie sich der Kriegsausschuß für pflanzliche und tierische Fette zu der Frage der Naphthensäureverwertung als Fettersatzstoff stellte. In seinem Bericht über das Jahr 1916, Seite 258, wird mitgeteilt, daß sich A. W. Arldt, Chemnitz, um Unterstützung eines neuen Verfahrens zur Gewinnung eines Seifenstreckmittels aus Naphthensäuren an den Ausschuß gewandt habe, bei welchem eine Reinigung der Rohsäuren mit Chlor erfolgen soll.

Das Gesuch wurde mit Rücksicht darauf abgelehnt, daß nach den angestellten Ermittlungen nur geringe Mengen von Säuren und Salzen zu bekommen seien, so daß ihre Verarbeitung zu Bohrölen für die Metallbearbeitung, die auf dieses Material einzig angewiesen war, vorbehalten bleiben müßte. Sollten die seit längerer Zeit in Gang befindlichen Versuche, auf synthetischem Wege zu naphthensäureähnlichen Produkten zu gelangen, erfolgreich und auch das erforderliche Chlor vorhanden sein, so würde der gemachte Vorschlag erneutes Interesse gewinnen. Im folgenden Jahr[1]) trat infolge Besetzung Rumäniens die Frage der Seifenherstellung aus Naphthensäuren in ein neues Stadium, nachdem auch verschiedene Verfahren bekannt geworden waren, um aus den Naphthensäuren geruchlose Seifengrundlagen zu gewinnen. Insbesondere erwies sich der Vorschlag Graefes als sehr nützlich, die Rohöle, nachdem deren Raffination mit Schwefelsäure wegen Säuremangels verboten worden war, dennoch nicht unmittelbar, sondern erst nach dem Waschen mit Lauge zu transportieren. Denn die so gewonnenen Naphthensäuren erwiesen sich auffallenderweise nur schwach riechend. Im übrigen war dieses Verfahren nach Mitteilungen aus Rumänien bereits vorher in Anwendung. Offenbar in Unkenntnis der schon vorliegenden, älteren Beobachtungen und Erfahrungen (s. S. 89), beabsichtigte man im Kriegsausschuß, weitere Versuche darüber anzustellen, ob das überschüssige Natron durch Zurückdrängen der hydrolytischen Spaltung der Seife den gewohnten üblen Geruch verhindert, oder ob der schlechte Geruch erst bei der üblichen Behandlungsweise

[1]) Siehe Berichte des Kriegsausschusses für pflanzliche und tierische Fette für 1917, S. 225.

mit Schwefelsäure entsteht. Hier hatte die Not der Zeit zu einem Abgehen von der überlieferten Arbeitsweise genötigt, das auf die Qualität der Naphthensäuren sicher keinen nachteiligen Einfluß gehabt hat. Dies hat möglicherweise dazu geführt, daß die später in den Verkehr gebrachten Naphthensäuren, die man besonders auch zu Zwecken des Seifenersatzes versucht hat, eher von besserer Qualität gewesen sind, als die früher im Handel üblichen Sorten. Dieser Umstand, der sich bei der Rückkehr zu den Friedensverhältnissen vielleicht wieder ändern kann, sollte deshalb wohl namentlich von den Verbrauchern für die Zukunft nicht außer acht gelassen werden.

Im übrigen wurde laut dem Bericht des Kriegsausschusses nach den angestellten Erhebungen auch nach der Besetzung Rumäniens der vorhandene Bestand an verfügbaren Naphthensäuren als zu gering angesehen, um sie anderen technischen Zwecken, vor allem der Bohrölgewinnung, zugunsten der Verwendung als Reinigungsmittel entziehen zu können.

C. Nach Fuchs[1]) wurden in der Vorkriegszeit die Naphthenseifen nur mit 30 bis 40 österr. Kronen für 100 kg bewertet. Der für eine Raffination von 4000 Cisternen jährlich mögliche Erlös von 30 000 bis 40 000 Kronen bot keinen wirtschaftlichen Anreiz zur möglichsten Verwertung der Naphthensäuren. Die russischen Raffinerien hatten hier einen sehr bedeutenden Vorsprung. In einer Bakuer Raffinerie wurden nach seiner Angabe aus den Abfallaugen in einer besonderen Anlage nicht durch das sonst übliche Aussalzen, sondern durch künstliche Abkühlung die Natronseifen abgeschieden und die von ihnen vollkommen befreite Abfallauge hierauf ebenfalls wieder für weitere Neutralisierungszwecke verwendet. (Über Abscheidung der Seifen vgl. S. 12, 83.) Im Kriege stiegen infolge des allgemeinen Fettmangels und der starken Steigerung der Bohrölerzeugung die Preise auf 80 Kronen, später auf 150 Kronen für 100 kg Naphthenseifen[2]).

---

[1]) Fuchs, Der Seifenfabrikant 1917, S. 592.

[2]) In einem Geschäftsbericht der Gebrüder Nobel, St. Petersburg, aus der Kriegszeit wird die gewaltige Preissteigerung für sämtliche Nebenprodukte der Raffinerie ebenfalls hervorgehoben; die Naphthensäuren sind dabei aber nicht besonders berücksichtigt. (Seifenfabrikant.)

Merkwürdig ist die Bemerkung des Verfassers, des Direktors der Orsovaer Petroleumraffinerie, daß infolge des Verbots, die Rohöle mit Schwefelsäure zu raffinieren, nur so geringe Mengen Öl zur Raffination kamen, daß auch die Naphthenseifenerzeugung unterblieb. Das Ausziehen der Gasöle und Schmieröle mit Natronlauge sei bei den erzielten Mengen nicht lohnend, auch seien derartig gewonnene Naphthensäuren übelriechend und dunkel gefärbt. Diese letztere Angabe steht mit den kurz vorher besprochenen im Gegensatz. (Produktionszahlen in der rumänischen Erdölindustrie s. S. 35.)

D. Wiederholt sind die antiseptischen Wirkungen der Naphthensäuren und ihre darauf basierenden Anwendungen hervorgehoben worden.

Die Verwendung der Naphthensäuren zur Holzimprägnierung, die zuerst von C. von Wolniewicz[1]) vorgeschlagen ist, wurde in Rußland vor dem Kriege durchgeführt. Als Lösungsmittel für die verwandten Kupfer- und Zinksalze[2]) wird das in bedeutenden Mengen bei der Destillation abfallende „Gasolin" genannte Produkt benutzt; besonders die verdünnte Lösung des naphthensauren Kupfers dringt sehr tief in das Holz ein und haftet sehr fest auf der Faser. Herstellung und Anwendung des Imprägnierungsmittels sind folgende: Die neutralen Seifenlösungen werden mit Kupfervitriol zersetzt und danach mit leicht siedenden Kohlenwasserstoffen ausgezogen. Das Antisepticum wird in heißem Zustande eingeführt und das Lösungsmittel nach Tränken der Schwellen durch Destillation entfernt, wobei auch gleichzeitig das Wasser verjagt wird. Die Präparate besitzen ein genügendes Konservierungsvermögen und sind sehr beständig; sie haben vor Chlorzink den Vorteil, daß sie wasserunlöslich sind und auf Eisenteile nicht schädigend einwirken. Dagegen sind nach demselben Verfasser rohe Erdöle und ihre unbehandelten Residuen als Konservierungsmittel von Bauholz unbrauchbar, da sie keine antiseptischen Wirkungen besäßen; dieser Angabe wird von Wotschal[3]) widersprochen, nachdem wegen des Ausbleibens einer antiseptischen Wirkung gegenüber Bac. Amylobacter dem Petroleum nicht Desinfektionsvermögen

[1]) Chem.-Ztg. 1889, S. 67.

[2]) Charitschkow, Petroleum 5, 92; Chem.-Ztg. 1909, S. 595.

[3]) Wotschal, Chem.-Ztg., Repert. 1898, S. 15.

gegenüber anderen Fäulniserregern des Holzes abgesprochen werden darf.

Eine ausführliche Erörterung des Verfahrens und seiner theoretischen und praktischen Grundlagen gibt Reuss[1]).

Über Giftwirkungen der Naphthensäuren vgl. S. 42.

Das Titansalz wird als Beize empfohlen.

Die Mangan- und Bleisalze sind auch als Sikkative für die Firnisfabrikation empfohlen worden. Letztere werden durch Umsetzung der völlig neutralen Naphthenseifen dargestellt; sie lösen sich in fetten Ölen und werden von Charitschkow[2]) als Sikkative zweiter Klasse bezeichnet. Das Bleisalz ist ein hartes Pflaster, das Mangansalz ein Pulver von zartem Rosa. Zahlreiche Versuche, mit genannten Sikkativen Firnisse zu kochen, sollen ergeben haben, daß die geeignetste Temperatur niedriger liegt als bei den Sikkativen erster Klasse.

Die Chromsalze können in der Färberei, Druckerei, Tintenfabrikation, Gerberei und zum Beizen auf Holz und Eisen dienen.

Die Terpentinlösung von naphthensaurer Tonerde hat die Konsistenz von Lack, ist farblos und durchsichtig und erzeugt bei freiwilliger Verdunstung des Terpentinöls einen farblosen, festen und elastischen Film auf Holz und Metallen. Verschmolzene Aluminiumnaphthenate ergeben mit Ölen, Harzen, Säuren und Naphthenglyceriden vermischt, billige Kunstprodukte, die zur Verfälschung von Kautschuk und Guttapercha dienen. Von wichtigerer praktischer Bedeutung sind die naphthensauren Tonerdesalze als Bindemittel für billige Anstrichfarben. Die Terpentinlösung desselben bildet mit Erdfarbstoffen zusammengerieben eine an der Luft schnell trocknende Anstrichfarbe. (Vgl. S. 47.)

E. Für die Naphthensäure und ihre Salze sind noch folgende Verwertungsweisen angegeben worden:

1. Verwertung der Säuren.

a) Naphthensäuren sind als besonders geeignetes Lösungsmittel für vulkanisierten Kautschuk empfohlen wor-

[1]) Chem. Industrie 1909, S. 197.

[2]) Chem.-Ztg., Repert. 1902, S. 7.



den[1]). Sie sollen ihn bei 125 bis 150° unter Entvulkanisierung lösen. Die von mechanischen Bestandteilen abfiltrierte Lösung kann direkt als Gummilösung oder in der Fabrikation zum Vulkanisieren dienen. Auch Naturkautschuk kann in Naphthensäuren gelöst werden; die Lösungen haben den Vorzug, nicht feuergefährlich zu sein. Zur Abscheidung des Gummis aus der Lösung in den Naphthensäuren läßt man diese in siedende 5- bis 10 proz. Natronlauge oder auch in ein organisches Lösungsmittel wie Alkohol oder Aceton fließen. Im ersteren Falle gehen die das Lösungsmittel bildenden Naphthensäuren als Salze in Lösung und es wird auf diesem Wege die Ausfällung des Gummis bewirkt, im zweiten Fall bleiben die Naphthensäuren unverändert in Lösung und können durch Abdestillieren des Lösungsmittels zurückgewonnen werden.

b) Die Naphthensäuren vermögen auch Harze wie Kopal-, Damar-, Sandarak- und Mastixharz sehr gut zu lösen; weniger löslich ist Bernsteinsäure. Die Harzlösungen können zur Lackfabrikation dienen[2]). Auch zum Auflösen von Anilinfarbbasen sind die Naphthensäuren geeignet, wenn der Geruch nicht stört[3]).

c) Ein Zusatz von Naphthensäuren von etwa 15% zu Holzöl soll das Gelatinieren des letzteren beim Erhitzen auf 300° und darüber verhindern[4]). Dem wird von anderer Seite widersprochen[5]). Wie Zusätze von Leinöl, Sojabohnenöl, Mais- und Ricinusöl, Tran, Harzöl und anderen verlängern auch Naphthensäuren die Kochdauer, verhindern aber das Festwerden nicht. Es erfolgt Selbsterhitzung und es tritt dabei Entzündungsgefahr ein.

d) Zur Herstellung streichfertiger Dichtungsmassen[6]) werden Naphthensäuren mit Schwermetalloxyden, insbesondere

[1]) Chercheffsky, Paris, D. R. P. 218 225, Kl. 39b. Herstellung von Lösungen von Harzen, Faktis, rohem Kautschuk, sowie von zu Kautschukregeneration besonders geeigneten Lösungen von altem Kautschuk vom 22. IV. 1908.

[2]) Radcliffe u. Pollit, Journ. Soc. of Dyers and Colourists **32**, 160 (1916); Seifensieder-Ztg. **44**, 76 (1917).

[3]) Seifensieder-Ztg. **43**, 884 (1916).

[4]) Vernisol Société Anonyme, Fabrique de Vernis et Produits isolants pour l'Industrie Electrique, Vevey (Schweiz): D. R. P. 253 845, Kl. 22h, ab 28. IV. 1912.

[5]) Felix Fritz, Chem. Rev. d. Fett- u. Harzindustrie **20**, 182 (1913)

[6]) Gebr. Heyl Co., Charlottenburg: D. R. P. 317, 138, Kl. 22i.

Eisenoxyd, verknetet. Die Mischungen von Eisenoxyd und Naphthensäure sind auch bei Anwendung sehr großer Mengen des Eisenoxyds plastisch streichbar und homogen. Ihre Streichbarkeit kann durch Erhitzen vergrößert werden. Auch bei längerem Erhitzen findet keine Entmischung statt.

e) Naphthensulfosaures Natrium bildet mit 10% Jod die Grundlage von Jodosapol (Hersteller: Medica, A.-G. chemischer und therapeutischer Präparate, Prag), einem dickflüssigen, gelben Wundmittel. — Weiter wurden die Naphthensäuren als Denaturierungsmittel vorgeschlagen.

f) In der russischen Erdölindustrie wurden die Naphthensäuren zum Festmachen (Solidifizierung) benutzt[1]). Eine weitere interessante Verwendung der Naphthensäuren stellt der Zusatz derselben zu schwerem Schmieröldestillat beim Laugen an Stelle des üblichen Elains dar, wodurch die entstehenden Seifen gebunden und ein schnelles Absetzen bewirkt wird.

g) Die ammoniakalische Lösung des naphthensauren Kupfers bildet mit einigen Beimischungen das sogenannte Cupriol, ein Ersatzprodukt für Carbolineum.

2. Verwertung von naphthensauren Salzen.

a) Eine interessante Verwertungsweise der naphthensauren Erdalkali- und Schwermetallsalze beschreibt das D. R. P. 261 070[2]). Diese Salze sind nicht nur in Benzin (vgl. S. 46), sondern unter geeigneten Bedingungen auch in hochsiedenden Mineralölen löslich. Diese Lösungen können zu Schmierzwecken, als Metallschutzmittel und für gewisse Zwecke der Elektrotechnik als stromleitendes Öl dienen. Mit den Calciumnaphthenaten lassen sich selbst 30 proz. Lösungen erhalten, die rein ölige, nicht salbenartige Produkte bilden, während sonst die Verwendung von Kalkseifen zu den sogenannten „konsistenten" Fetten führt, deren Verwendung wegen ihrer Konsistenz beschränkt ist. Zur Bereitung eines solchen neuen öligen Schmiermittels löst man z. B. 30 kg naphthensauren Kalk, der bei mäßiger Wärme ge-

---

[1]) J. Kalgin, Seifensieder-Ztg. 1908, S. 42.

[2]) Dr. Leo Ubbelohde, Karlsruhe: D. R. P. 261 070, Kl. 23c, Gr. 1. Verfahren zur Herstellung von schmierfähigen metallschützenden und die Elektrizität leitenden Ölen. Ab 16. III. 1910.

trocknet wurde, in 70 kg hellem Mineralschmieröl von 13 Englergraden bei 20° durch längeres Erwärmen auf dem Wasserbade unter häufigem Umrühren auf. Man erhält ein flüssiges Schmiermittel, dessen Zähigkeit diejenige des ursprünglichen Öles ganz bedeutend übersteigt.

b) Naphthensaure Salze bzw. Ester finden Verwendung bei der Herstellung von Dichtungs- und Isolationsmaterial[1]) nach dem D. R. P. 321 139. Hiernach werden einerseits ein wasserlösliches, naphthensaures Metallsalz, andererseits Celluloseester und naphthensaure Ester miteinander verarbeitet, die wie Kautschuk mit faserigen Füllstoffen, Asbestfasern, Gewebeunterlagen oder Gewebeeinlagen versehen werden können. Es entsteht ein fester, biegsamer Körper, der um so geschmeidiger wird, je größer der Zusatz von naphthensaurem Ester ist.

c) Des weiteren finden naphthensaure Salze auf Grund ihrer antiseptischen Wirkung als Anstrichmasse[2]) für Schiffsböden u. dgl. Verwendung. Die Anstrichmasse besteht aus den neutralen oder sauren, naphthensauren Salzen von Quecksilber, Kupfer, Nickel, Blei oder anderen Schwermetallen, oder aus den Gemengen solcher Salze, gegebenenfalls als Beimischung zu bereits bekannten Anstrichmassen mit oder ohne Verwendung von Lösungsmitteln.

d) Die Naphthenseifen können auch Verwertung zur Herstellung solcher Seifen finden, welche Kohlenwasserstoffe der Benzolreihe in wasserlöslicher Form enthalten[3]). Wie bei der Verwendung anderer Fettseifen nach dem Verfahren des Hauptpatentes muß zu diesem Zweck die Naphthenseifenlösung mit dem Kohlenwasserstoff mehrere Stunden unter gründlichem Umrühren auf 60—100° erwärmt werden, bis eine Probe nicht bloß emulgiert, sondern völlig gelöst ist und auch auf Zusatz von einer 5 proz. Kochsalzlösung keine Fällung erleidet. Verseift man beispielsweise 200 kg Palmkernöl und 100 kg Naphthensäure mit der erforderlichen Menge Natronlauge unter Zusatz von 5% Kali, salzt aus und vermischt den Seifenleim mit 80 kg Xylol und etwas Pottasche, so erhält man nach der oben angegebenen

---

[1]) Gustav Ruth u. Erich Asser, D. R. P. 321 139, Kl. 47f.

[2]) Hugo Burstin, Drohobycz (Galizien): D. R. P. 319 199, Kl. 22g.

[3]) I. Simon & Dürkheim, Offenbach a. M.: D. R. P. 309 574, Kl. 23o, Gr. 2; Zusatz zu D. R. P. 267 439.

Behandlung zirka 530 kg Seifenmasse. Die Seifen finden als Waschseifen, Dekachierseifen, Entfettungsmittel, Netz-, Avivier- und Färbepräparate, zur Entbastung von Seide, als Lederschmieren u. dgl. Verwendung.

e) Vor kurzem hat die Firma Carl Francke, Berlin, die Herstellung eines Schmiermittels aus Naphthensäuren[1]) zum Patent angemeldet. Hiernach werden Naphthensäuren mit einem Gemisch von Bleicherde und schwefliger Säure gereinigt und von der Bleicherde durch Filtration getrennt, worauf das Filtrat auf 200° erhitzt und nach Zusatz von Nickelformiat unter weiterem Erhitzen mit Wasserstoff behandelt wird, bis die Temperatur auf 300° gestiegen ist.

f) Neuerdings wird von Budowski[2]) darauf hingewiesen, daß gewisse Verbindungen der Naphthensäuren, insbesondere Schwermetallsalze, die Eigenschaften bestimmter Lacke günstig beeinflussen und die Lebensdauer von Anstrichen zu verlängern imstande sind. (Vgl. S. 96.)

VIII. Sulfurierung.

Hinsichtlich der Sulfurierung der Naphthensäuren sind die Vorgänge zu unterscheiden:

a) bei der Säureraffination des rohen Erdöls und seiner verschiedenen technischen Fraktionen, und
b) bei der direkten Sulfurierung von bereits aus den Abfalllaugen wieder isolierten Naphthensäuren.

1. Bei der Säureraffination kann es zur Bildung sulfurierter Produkte kommen, die zum größten Teil von ungesättigten Bestandteilen des rohen Erdöles herrühren und sich zum Teil im Säureteer abscheiden, zum Teil aber erst beim Laugen mit den übrigen Naphthensäuren entfernt werden. Sie sind dann den abgeschiedenen Rohsäuren wieder beigemengt (s. S. 9). Der Säureraffinationsprozeß gibt in diesem Falle Anlaß zur Bildung neuer Säuremengen.

---

[1]) Deutsche Patentanmeldung F. 21 604, Kl. 23a.
[2]) Budowski, Farben-Ztg. **10**, 469 (1920).

Über die Isolierung solcher sulfurierter wasserlöslicher Verbindungen aus dem Säureteer und über die stark emulgierende und reinigende Kraft derselben siehe Seite 77; über ihren Einfluß auf die Bildung von Emulsionen bei der Ausführung der Laugung siehe Seite 83; über den Einfluß der Schwefelsäure auf die Entstehung übelriechender Verbindungen in den Rohnaphthensäuren siehe Seite 3; ebendort über ihre sulfurierende Wirkung auf Kerosinöle.

2. Das Verhalten der isolierten Naphthensäuren bei der Sulfurierung. Das Verhalten gegen konzentrierte Schwefelsäure als Lösungsmittel siehe Seite 39.

Über die Sulfurierung von Naphthensäuren liegen folgende Angaben vor. Vergleiche auch: Deutsche Anmeldung O 9373, Kl. 12o; Reinigung von Naphthensulfosäuren, Seite 77.

Während Gurwitsch[1]) die Sulfurierbarkeit der Naphthensäuren bei der Raffination bestreitet — sofern sich dies auf die Naphthensäuren im engeren chemischen Sinne bezieht, gewiß mit Recht —, fand Pyhälä[2]) in einer aus Schwefelsäuregoudron gewonnenen Naphthensäure von der Säurezahl 294,19 einen Schwefelgehalt von 0,77%; die Säure aus der Abfallauge der Kerosinreinigung mit der Säurezahl 260,6 enthielt 0,31% Schwefel, zeigte aber nur einen Schwefelgehalt von 0,1%, wenn sie aus dem Rohöl noch vor der Raffination mit der konzentrierten Schwefelsäure gewonnen worden war. Während die Behandlung bei der Raffination zur vollständigen Sulfurierung nicht ausreicht, entstanden aus den Naphthensäuren, wenn sie mit überschüssiger Schwefelsäure von 94% in Reaktion gebracht wurden, ein dickflüssiges Produkt von ekligem Geruch, das die Säurezahl 240 und einen Schwefelgehalt von 3,64% besaß. Davidsohn[3]) ließ zur Sulfurierung zu 100 g Naphthensäuren von der Schmierölraffination 300 g rauchende Schwefelsäure zufließen, wobei eine erhebliche Wärmeentwicklung eintrat. Nach Stehen über Nacht wurde noch kurze Zeit auf dem Wasserbad erwärmt, dann die Mischung mit warmem, kochsalzhaltigen Wasser bis zum Verschwinden der Baryumchloridreaktion auf Schwefelsäure gewaschen. Es wurde ein dunkelgefärbtes Öl von erheblich größerer

[1]) Wissenschaftliche Grundlagen der Erdölbearbeitung (1912), S. 57.

[2]) Pyhälä, Petroleum 9, 1506 (1914); Chem. Zentralblatt 1914, II, 964.

[3]) Davidsohn, Seifensieder-Ztg. 42, 285 (1915).

Zähigkeit als das ursprüngliche Öl erhalten. Es gibt mit Wasser eine ziemlich gut haltbare Emulsion im Gegensatz zu der ursprünglichen Naphthensäure, was als ein Zeichen der erfolgten Sulfurierung anzusehen ist. Es wurden 2,86% Schwefel = 7,15% SO_3 im Reaktionsprodukt gefunden. Der Geruch derselben dürfte einer allgemeinen Anwendung aber im Wege stehen.

Nach Lidow erhält man eine sulfurierte Naphthensäure, die als Ersatz für Türkischrotöl dienen kann, wenn man 1000 Teile Naphthensäure 2 Tage nur bei gewöhnlicher Temperatur mit 36,3 Teilen Schwefelsäure von 66° Bé stehen läßt, dann die Mischung auswäscht und mit Lauge neutralisiert. Davidsohn konnte unter Einhaltung dieser Versuchsbedingungen eine Sulfurierung von Naphthensäuren nicht erzielen[1]). Die Widersprüche, die sich in den Beobachtungen verschiedener Autoren bezüglich der Sulfurierbarkeit der rohen Naphthensäuren zeigen, mögen zum Teil auf den wahrscheinlichen Abweichungen in ihrer Zusammensetzung beruhen, indem ein Überwiegen des Schmierölcharakters die Sulfurierung begünstigt.

F. Ulzer[2]) führte vergleichende Türkischrotölfärbungen mit sulfurierten Naphthensäuren aus, die durch eine der Türkischrotöldarstellung aus fetten Ölen analoge Behandlung mit Schwefelsäure, Waschen des Sulfurierungsproduktes mit Wasser und Kochsalzlösung und Neutralisieren mit Ammoniak erhalten waren; während die von ihm mit sulfurierter Naphthensäure erhaltenen Türkischrotölausfärbungen nicht annähernd so feurig waren wie mit Rizinus-Türkischrotöl, konnten mit einem von Frangopol[3]) aus Naphthensäure hergestellten Türkischrotöl befriedigende Resultate erzielt werden, bei der die erhaltene Nuance nur wenig von der des echten Türkischrotöls abwich.

Wahrscheinlich hängt die beobachtete Sulfurierung in den beschriebenen Fällen mit der Anwesenheit ungesättigter Verbindungen zusammen, die die Addition der Schwefelsäure ermöglichen. Es kann sich dabei um an sich indifferente Verbindungen, etwa Kohlenwasserstoffe, handeln, die den Naphthensäuren nur

---

[1]) J. P. Lidow, l. c.; Davidsohn, Z. angew. Chemie 27, 2 (1914).

[2]) Z. angew. Chemie 1900, S. 1273.

[3]) Zur Kenntnis der Naphthensäuren des rumänischen Erdöls. Diss. München 1910.

beigemischt sind und von ihnen durch die angewandten Reinigungsverfahren nicht abgetrennt werden konnten. Es können aber auch unter den komplizierten Molekülen der hochmolekularen Naphthensäuren, wie bereits erörtert (siehe S. 66), auch solche vorhanden sein, die an Stelle außerhalb der Polymethylenringe einen Baustein mit einer ungesättigten Bindung aufweisen, auf welche die Schwefelsäure bei der Sulfurierung einwirkt. — Derartige sulfurierte Verbindungen veranlassen nach Feststellungen von Budowski bei der Raffination der hochviscosen Schmieröle leicht durch Emulsionsbildung Schwierigkeiten. Dies würde die Erfahrung erklären, daß Destillate mit hoher Jodzahl schwieriger zu raffinieren sind und größere Raffinierverluste geben als solche mit niedrigeren Jodzahlen.

IX. Salze der Naphthensäuren; Darstellung und Gewinnung.

Über die Eigenschaften der naphthensauren Salze ist das Bekannte Seite 46ff. besprochen worden. Ebendort sind auch die Darstellungsweisen angeführt.

Über Reaktionen der Salze, besonders der Schwermetallsalze, siehe ferner im Teil Analytisches, Seite 72, 74.

Die technische Gewinnung der Naphthenseifen durch direktes Aussalzen der Abfallaugen, sowie durch starkes künstliches Kühlen siehe Seite 45, 94. Verschiedene Verfahren zum Geruchlosmachen und zur Reinigung der Naphthenseifen Seite 89ff.

Ihre Gewinnungsweise in den österreichisch-ungarischen Heeresseifenfabriken ist Seite 91 beschrieben, ebendort die mögliche Gesamtausbeute in allen Landesraffinerien angeführt.

Die Menge der vor dem Kriege erzeugten Seifensurrogate in den russischen Raffinerien siehe Seite 85.

Verwertung der Naphthensäuren in Deutschland während des Krieges nach dem Bericht des Ausschusses für pflanzliche und tierische Fette — vornehmliche Verwendung zur Erzeugung von Bohrölen — siehe Seite 93.

Verwertung der Schwermetallsalze als Imprägniermittel siehe Seite 95.

Die Herstellung konsistenter Fette aus Lösungen der Erdalkalisalze der Naphthensäuren in hochsiedenden Mineralölen ist Seite 92, die Gewinnung von Seifen, die Benzol in wasserlöslicher Form enthalten, mittels Naphthenseifen, ist Seite 99 behandelt.

X. Patente.

Übersicht der im Vorhergehenden besprochenen Patente.

A. Reinigung der Naphthensäuren und der Naphthenseifen. Gewinnung reiner Naphthensäuren.

D. R. P. 179 564, Kl. 12o, Gr. 11: Halvor Breda, Charlottenburg. Verfahren zur Herstellung eines Ersatzmittels für Fettsäuren aus rohen Naphthensäuregemischen. Ab 18. XI. 1905.

D. R. P. 302 210, Kl. 12o: Hugo Bauer, Kolin. Siehe S. 89.

D. R. P. 305 771, Kl. 12o: Erdölverwertungsgesellschaft Berlin. Siehe S. 88.

B. Beseitigung des üblen Geruchs der Naphthenseifen.

Deutsche Anmeldung T. 21 663, Kl. 121: Dr. Karl Thieme, Zeitz. Siehe S. 90.

C. Allgemeine Verfahren zum Geruchlosmachen von Seifen.

D. R. P. 200 684, Kl. 23e, Gr. 1: Vereinigte Chemische Werke, A. G., Charlottenburg.

D. R. P. 305 702, Kl. 23, Gr. 1: Dr. Karl Stiepel, Berlin-Steglitz. Siehe S. 90.

D. Verwendung der Naphthensäuren und der Naphthenseifen.

1. Verwendung der Naphthensäuren.

a) Als Lösungsmittel für Harze und Kautschuk.

D. R. P. 218 225, Kl. 39b: N. Chercheffsky, Paris. Herstellung von Lösungen von Harzen, Faktis, rohem Kautschuk, sowie

von zu Kautschukregeneration besonders geeigneten Lösungen von altem Kautschuk. Vom 22. IV. 1908. Siehe S. 96.

b) Als Zusatz beim Erhitzen von Holzöl.

D. R. P. 253 845, Kl. 22h: Vernisol Société Anonyme, Fabrique de Vernis et Produits Isolants pour l'Industrie Electrique, Vevey (Schweiz). Siehe S. 97.

c) Herstellung streichfertiger Dichtungsmassen.

D. R. P. 317 138, Kl. 22i: Gebr. Heyl & Co., Charlottenburg. Siehe S. 97.

2. Verwendung der Seifen.

a) Herstellung von Schmierölen.

D. R. P. 261 070, Kl. 23c, Gr. 1: Dr. Leo Ubbelohde, Karlsruhe. Verfahren zur Herstellung von schmierfähigen, metallschützenden und die Elektrizität leitenden Ölen. Vom 16. III. 1910. Siehe S. 98.

b) Herstellung von Dichtungs- und Isolationsmaterial.

D. R. P. 317 138, Kl. 22i: Gustav Ruth und Erich Asser. Siehe S. 99.

c) Anstrichmasse für Schiffsboden u. dgl.

D. R. P. 319 199, Kl. 22g: Hugo Burstin, Drohobycz (Galizien). Siehe S. 99.

d) Herstellung von Benzol in wasserlöslicher Form enthaltenden Seifen.

D. R. P. 309 574, Kl. 23c, Gr. 2; Zusatz zu D. R. P. 267 439: Simon & Dürkheim, Offenbach a. Main. Siehe S. 99.

e) Herstellung eines Schmiermittels aus Naphthensäuren.

Deutsche Anmeldung 21 604, Kl. 23a: Fa. Carl Francke, Berlin. Siehe S. 100.

3. Verarbeitung der Raffinationsabfallaugen und -Säuren.

a) Regeneration der Abfallaugen durch Elektrolyse.

D. R. P. 145 740: Gurwitsch. Siehe S. 78.

b) Gewinnung wasserlöslicher Sulfosäuren aus den Raffinationssäuren.

D. R. P. 264 789 und 271 433, Kl. 120: Grigori Petroff, Nowo-Girjewo. Siehe S. 85.

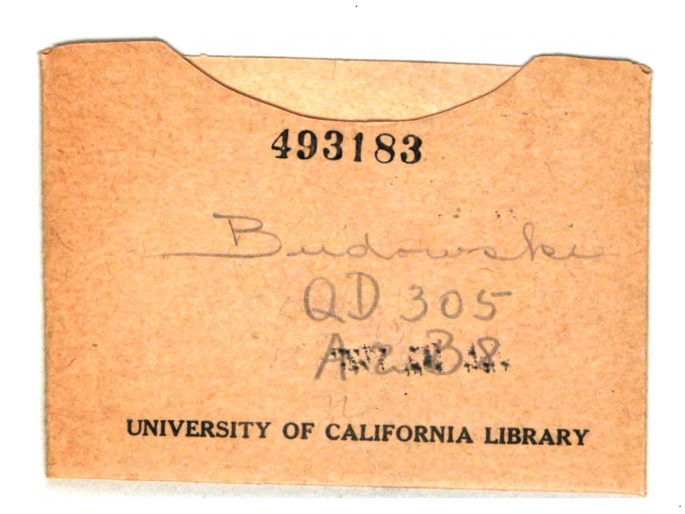
c) Reinigung von Naphthensulfosäuren.

Deutsche Anmeldung O. 9373, Kl. 121, Gr. 23: Ölwerke Stern Sonneborn-Hamburg. Vom 25. II. 1915, veröffentlicht am 30. VI. 1919. Siehe S. 89.

Namenregister.

Sachregister.

Druck der Spamerschen Buchdruckerei in Leipzig.



493183
Budowski
QD 305
A2 B8
UNIVERSITY OF CALIFORNIA LIBRARY

